



Texturation capillaire de milieux granulaires humides

Eric Rondet

► To cite this version:

Eric Rondet. Texturation capillaire de milieux granulaires humides. Génie des procédés. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2008. Français. NNT : . tel-00330501

HAL Id: tel-00330501

<https://theses.hal.science/tel-00330501>

Submitted on 14 Oct 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Energétique, Génie des Procédés

Ecole Doctorale : Sciences des Procédés – Sciences des Aliments

présentée et soutenue publiquement

par

RONDET Eric

Le 26 Septembre 2008

Titre :

TEXTURATION CAPILLAIRE DE MILIEUX GRANULAIRES HUMIDES

JURY

Mme. BISCANS Béatrice	, Présidente
Mme DELALONDE Michèle	, Examinatrice
M. DESFOURS Jean-Pierre	, Directeur de thèse
M. DUPUY Claude	, Examineur
Mme. GABAUDÉ Cécile	, Examinatrice
M. GUYON Etienne	, Rapporteur
M. MARCHAL-HEUSSLER Laurent	, Rapporteur
M. RUIZ Thierry	, Examineur

**UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Energétique, Génie des Procédés

Ecole Doctorale : Sciences des Procédés – Sciences des Aliments

présentée et soutenue publiquement

par

RONDET Eric

Le 26 Septembre 2008

Titre :

TEXTURATION CAPILLAIRE DE MILIEUX GRANULAIRES HUMIDES

JURY

Mme. BISCANS Béatrice	, Présidente
Mme DELALONDE Michèle	, Examinatrice
M. DESFOURS Jean-Pierre	, Directeur de thèse
M. DUPUY Claude	, Examineur
Mme. GABAUDÉ Cécile	, Examinatrice
M. GUYON Etienne	, Rapporteur
M. MARCHAL-HEUSSLER Laurent	, Rapporteur
M. RUIZ Thierry	, Examineur

Remerciements,

Je tiens en premier lieu à exprimer toute ma gratitude aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer le présent document. Merci au Pr. Etienne Guyon (ESPCI Paris) et au Pr. Laurent Marchal-Heussler (LSGC Nancy) d'avoir analysé ces travaux de thèse et d'avoir apporté tout l'éclairage dont ils bénéficient sur les problématiques présentées. Merci au Pr. Béatrice Biscans (LGC Toulouse) d'avoir accepté la présidence du jury et au Dr. Cécile Gabaude (Sanofi-Aventis Montpellier) d'avoir apporté un point de vue industriel sur les travaux réalisés. Merci enfin au Pr. Claude Dupuy (LGPEB Montpellier) d'avoir initié cette thématique et créé une connexité entre les différents membres de l'équipe au sein de laquelle j'ai pu évoluer au cours de ces trois années.

Cette thèse est en effet l'aboutissement d'un véritable travail de groupe. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et mon profond attachement à chacun des membres de cette « petite famille ».

Merci Jean-Pierre d'avoir, dès le début, su instaurer un climat de travail décontracté, d'avoir brisé les barrières hiérarchiques qui dictent bien souvent les relations entre un directeur de thèse et son étudiant, et de vous être lancé pleinement dans une thématique éloignée du domaine des capteurs qui constituait, et constitue encore, votre passion.

Merci Michèle pour ta gentillesse et ta compétence, pour tous ces moments passés à analyser les résultats et la bibliographie. Merci de m'avoir accompagné quasiment quotidiennement dans les nombreuses manip mises en place aux cours desquelles j'ai pu constater ta profonde éthique scientifique et ton impressionnante persévérance (de marathonnienne).

Merci Thierry pour tous le temps que tu m'as consacré au cours duquel je n'ai cessé d'apprendre (dans tous les domaines). Ta passion pour ton métier et l'exigence que tu mets dans sa pratique font de toi un enseignant apprécié et un chercheur reconnu. Merci de m'avoir montré la voie.

A tous trois enfin, merci de m'avoir transmis bien plus que votre science.

Je tiens également à remercier l'ensemble des permanents de l'UMR LGPEB CIRAD 016 grâce auxquels j'ai pu travailler dans un climat des plus agréables.

Je voudrais également exprimer toute ma sympathie à mes collègues thésards que j'ai pu côtoyer durant ces trois années. Les anciens d'abord qui ont su instaurer un climat chaleureux au sein du labo. : Jorge, Noï, Nod, Tor et Mem, mais également les « jeunes » auxquels je souhaite tous mes vœux de réussite pour la suite : Ting, Antoine et Michael. Enfin je voudrais remercier ceux avec qui j'ai passé l'intégralité de ces trois années et avec qui j'ai tissé de véritables liens d'amitié : Julie, Yui Watra (ainsi que M et My bien sûr), Yui Yasmine et Sun.

Merci également à ma famille : Yvonne, Eric, Michèle, Claire, Franck, Esteban, Gaïa, Nicolas, Sophie et Salah qui m'ont constamment soutenu durant toutes mes études et pendant ces trois années de thèse plus particulièrement.

Enfin, je ne saurais terminer sans remercier Sidonie, pour tous ce qu'elle m'apporte au quotidien et pour la patience dont elle n'a cessé de faire preuve au cours des derniers mois.

Introduction générale.....	7
Chapitre 1 : revue bibliographique	11
1.1. L'AGGLOMERATION PAR VOIE HUMIDE	13
1.1.1 Définition, intérêts	13
1.1.2 Description du phénomène d'agglomération	14
1.1.2.1. Mouillage et nucléation	15
1.1.2.1.1. <i>Le mécanisme de nucléation</i>	<i>15</i>
1.1.2.1.2. <i>Les paramètres thermodynamiques et cinétiques de la nucléation.....</i>	<i>17</i>
1.1.2.1.3. <i>La dispersion du liant.....</i>	<i>18</i>
1.1.2.2. Consolidation et croissance	19
1.1.2.2.1. <i>La consolidation</i>	<i>19</i>
1.1.2.2.2. <i>La croissance.....</i>	<i>22</i>
1.1.2.3. Rupture et usure	26
1.1.3 Procédés et paramètres de l'agglomération par voie humide	27
1.1.3.1. Les différents procédés de mise en forme	28
1.1.3.2. Le malaxage	30
1.1.3.2.1. <i>Les différents types de malaxeurs.....</i>	<i>31</i>
1.1.3.2.2. <i>Le cycle de malaxage</i>	<i>32</i>
1.1.3.2.3. <i>Efficacité du malaxage</i>	<i>33</i>
1.1.3.2.4. <i>Caractérisation des écoulements au sein des mélangeurs planétaires</i>	<i>35</i>
1.1.3.3. Les paramètres influents.....	37
1.1.3.3.1. <i>Les paramètres opératoires influents</i>	<i>37</i>
1.1.3.3.2. <i>Les paramètres formulation influents</i>	<i>40</i>
1.1.4 Les outils de maîtrise de l'agglomération par voie humide.....	43
1.1.4.1 Maîtrise des conditions opératoires dans la zone de nucléation	43
1.1.4.2 Maîtrise de la phase de consolidation	45
1.1.4.3 Maîtrise de la phase de croissance	46
1.1.4.4 Maîtrise de la phase de rupture	48
1.1.4.5 Les bilans de population	49
1.1.5 Conclusion.....	51
1.2. LA DENSIFICATION DES MILIEUX GRANULAIRES.....	52
1.2.1 Densification des milieux granulaires secs	52
1.2.1.1. Influence de la taille des particules	53
1.2.1.2. Influence de la distribution granulométrique	56
1.2.1.3. Influence de la forme.....	57
1.2.1.4. Influence de l'état de surface.....	59
1.2.1.5. Conclusion.....	59
1.2.2 Densification des milieux granulaires humides	60
1.2.2.1 Cas des sphères monodisperses	60
1.2.2.2 Cas des sphères polydisperses	64
1.2.2.3 Cas des milieux réels	66
1.2.2.4 Conclusion	72
1.3. BIBLIOGRAPHIE	73
Chapitre 2 :	82
éléments de caractérisation hydro-texturale de milieux granulaires	
humides	82
2.1. CHOIX D'UN SYSTEME DE REPRESENTATION DES ETATS D'UN MILIEU	
GRANULAIRE HUMIDE.....	84
2.2. MATERIELS ET METHODES	87
2.2.1. Les matières premières de l'étude	87

2.2.1.1. Analyse granulométrique	88
2.2.1.2. Détermination des masses volumiques réelles	89
2.2.1.3. Classification des poudres au sein du diagramme de Geldart	90
2.2.2. Méthodologie expérimentale	91
2.2.2.1. Détermination des limites d'Atterberg	91
2.2.2.1.1. Définition et terminologie	91
2.2.2.1.2. Mode de détermination des limites d'Atterberg	93
2.2.2.2. Détermination des états de l'eau par la méthode des isothermes de sorption ..	95
2.2.2.2.1. Préparation des échantillons	95
2.2.2.2.2. Le banc de sorption	98
2.2.2.2.3. Les grandeurs mesurées	99
2.2.2.2.4. Les isothermes de sorption	100
2.2.2.3. Détermination des états de l'eau par les courbes de rétention de l'humidité	102
2.2.2.3.1. Préparation des échantillons	104
2.2.2.3.2. La cellule de Richards	105
2.2.2.3.3. Les grandeurs mesurées	105
2.2.2.3.4. Modélisation des courbes de rétention de l'humidité	106
2.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX	108
2.3.1. Caractérisation mécanique des milieux	108
2.3.2. Caractérisation hydro-texturale du milieu par sorption d'eau	112
2.3.2.1. Modifications hydro-texturales au cours du séchage	112
2.3.2.2. Obtention des couples (w_{mono} , Φ_{mono}) et (w_{pendul} , Φ_{pendul}) par le tracé des isothermes de sorption	118
2.3.3. Caractérisation texturale du milieu par drainage et imbibition	121
2.3.2.1. Modifications hydro-texturales au cours des cycles drainage / imbibition ..	121
2.3.2.2. Obtention des couples (w_i , Φ_i) et (w_r , Φ_r) par le tracé des courbes de rétention de l'humidité	123
2.4. SYNTHESE	127
2.5. BIBLIOGRAPHIE	128
Chapitre 3 : étude de l'évolution texturale d'un milieu granulaire soumis à un malaxage	130
3.1. CADRE DESCRIPTIF DES MILIEUX GRANULAIRES	132
3.1.1 Définition des variables descriptives du milieu	133
3.1.2 Description des paramètres liés au procédé de malaxage	135
3.2. MATERIELS ET METHODES	137
3.2.1 L'opération de malaxage	137
3.2.1.1 Description du cycle de malaxage discontinu	138
3.2.1.2 Description du cycle de malaxage continu	141
3.2.1.3 Description de l'essai inverse	142
3.2.1.4 Suivi du profil énergétique en cours de malaxage	143
3.2.2 Analyse granulométrique et hydro-texturale	143
3.2.2.1 Analyse granulométrique	143
3.2.2.2 Analyse hydro-texturale	144
3.3. RESULTATS : EXPERIENCES ET MODELES	146
3.3.1. Phénomène à l'échelle de l'agglomérat	148
3.3.1.1 Phénomène d'agglomération à paramètres opératoires constants	148
3.3.1.2 Influence des paramètres opératoires sur l'agglomération	163
3.3.1.2.1. Influence du type de cycle de malaxage	163
3.3.1.2.2. Influence de la vitesse de rotation de la pâle	164
3.3.1.2.3. Influence du mode de mouillage	166

3.3.2. Phénomène à l'échelle du lit d'agglomérat	169
3.3.2.1 Texturation à paramètres opératoires constants	170
3.3.2.1.1 Les courbes de texturation	170
3.3.2.1.2 Les courbes wattmétriques	173
3.3.2.1.3 Analyse du phénomène de texturation.....	176
3.3.2.2 Influence des paramètres opératoires sur la texturation	180
3.3.2.2.1. Influence de la nature du cycle de malaxage	180
3.3.2.2.2. Influence de la vitesse de rotation de la pâte	180
3.3.2.2.3. Influence du mode de mouillage.....	182
3.3.2.2.4. Influence du mode opératoire	182
3.3.2.3 La transition agglomérat / pâte	184
3. 4. SYNTHESE.....	189
3.5. BIBLIOGRAPHIE	190
Chapitre 4 : évolution texturale d'un milieu granulaire humide sous contraintes mécaniques	192
4.1. TEXTURATION PAR TASSEMENT	194
4.1.1 Modèles de relaxation sous contraintes vibratoires	195
4.1.1.1 Le modèle de Kawakita.....	196
4.1.1.2 Le modèle de KWW (Kohlrausch-Williams-Watts).....	197
4.1.1.3 Le modèle de l'équipe du James Frank Institute de Chicago.....	198
4.1.1.4 Le modèle de Lesaffre <i>et al.</i> (2000)	199
4.1.1.5 Base de l'élaboration d'un modèle de relaxation établi sur une approche mécanique selon Bouteux et De Gennes.....	200
4.1.2 Matériels et méthodes	203
4.1.3 Résultats expérimentaux.....	204
4.1.3.1 Modèle de relaxation sous contraintes vibratoires	204
4.1.3.2 Cinétiques de relaxation sous contraintes vibratoires	205
4.1.3.3 Modulation du phénomène de texturation par tassement.....	208
4.2. TEXTURATION PAR COMPACTAGE.....	210
4.2.1 Matériels et méthodes	210
4.2.2 Résultats expérimentaux.....	211
4.3. SYNTHESE.....	216
4.4. BIBLIOGRAPHIE	218
Conclusion générale & Perspectives	219
Annexes	223
ANNEXE A	224
ANNEXE B	225
NOMENCLATURE	230
LISTE DES ILLUSTRATIONS	233
PRODUCTION SCIENTIFIQUE	239

Introduction générale

Le traitement de la matière en grain mobilise près de 10% des moyens énergétiques mis en œuvre sur la planète (Durand, 1997) . Cette classe de matériaux occupe le deuxième rang, immédiatement après l'eau, dans l'échelle des priorités pour l'activité humaine. On comprend ainsi que le moindre progrès réalisé dans la physique des matériaux granulaires suscite des enjeux économiques considérables. Le traitement de la matière en grain concerne, chaque année à l'échelle mondiale, des quantités gigantesques de matériaux de l'ordre de la dizaine de milliard de tonne. Les technologies concernant la matière en grain dans l'industrie font appel à des opérations variées : l'extraction, le forage, le broyage, le concassage, le tri, le malaxage, la compression... Lorsque le produit fini est doté d'une faible valeur ajoutée, le prix de la matière première constituant souvent plus de 85% du total, on comprend que l'amélioration des techniques n'ait pas fait l'objet d'efforts considérables. Dans ces domaines, qui utilisent souvent des procédés datant du 19^{ème} siècle, nombreux sont les problèmes encore résolus de manière empirique : au niveau du transport (lits fluidisés, bandes roulantes...), de la mise en forme (malaxage, compression), du stockage (notamment en silos)... Le génie civil qui est l'un des grands consommateurs de ces matériaux granulaires à faible valeur ajoutée a néanmoins dû s'adapter à la nécessité d'obtention de bétons répondant à des standards de résistance de plus en plus élevés. Les progrès qui ont dû être réalisés dans ce domaine sont à l'image des soins pris lors de la manipulation de la matière en grains à haute valeur ajoutée dans des secteurs plus spécifiques. Parmi ceux-ci, on trouve les industries cosmétiques, pharmaceutiques, la chimie fine et désormais l'alimentation qui devient de plus en plus exigeante en matière de performances de traitement. Certaines applications nécessitent enfin une ultra haute technicité : on peut citer le cas du carburant de la fusée Ariane qui est sous forme pulvérulente ou la fabrication des aimants destinés au moteurs des TGV qui sont fabriqués par frittage de poudre de composés de terre rare et dont la granulométrie est comprise entre 20 et 50 μ m. Pour répondre aux challenges industriels proposés, la communauté scientifique s'accorde sur le fait qu'il est nécessaire d'aller plus avant dans l'étude et la compréhension des mécanismes régissant la physique des milieux granulaires. Ce d'autant que la définition qu'il en est donné permet d'intégrer une douzaine d'ordre de grandeur (entre le comportement collectif de grains de quelques centaines de microns et la dérive des blocs de glace qui couvrent les mers polaires). Les milieux granulaires secs ont, par le passé, fait l'objet de nombreux travaux de recherche. Notons que Charles de Coulomb au 18^{ème} siècle a écrit un article intitulé « *Essai sur une application de règles des Maximis et Minimis à quelques problèmes de statique, relatifs à*

l'architecture » qui est encore fréquemment cité. Ce travail est à l'origine des fameuses lois de Coulomb sur le frottement sec solide-solide et sur son extension au domaine des matériaux granulaires. A la liste des scientifiques de renom ayant travaillé sur ces aspects peuvent aussi figurer les noms de Faraday, Rankine et Reynolds qui a mis en évidence le phénomène de dilatance (1885). Au cours du 20^{ème} siècle la thématique aura été, en France, principalement portée par le talent de Pierre Gilles de Gennes (prix Nobel de physique en 1991), qui aura créé une véritable émulation autour de cette problématique pour laquelle le nombre d'auteurs n'est allé qu'en augmentant au cours des trente dernières années.

Mais les milieux granulaires sont également couramment employés sous forme biphasique ou triphasique après une étape préliminaire de mouillage. Cette opération n'est encore que partiellement maîtrisée dans les filières industrielles où elle fait l'objet d'un recyclage important dont les conséquences sont délétères d'un point de vue de la productivité. Citons l'industrie briquetière ainsi que l'industrie agro-alimentaire avec plus spécifiquement le secteur des pâtes et semoules où l'on enregistre de 40 à 60% de retour en tête de filière après l'opération de mouillage. Si la physique des milieux granulaires saturés à l'état pâteux (suspension dure) est étudiée de manière approfondie en particulier *via* les aspects rhéologiques (Coussot et Ancey, 1999), la zone non saturée reste un champs exploratoire dominé par les disciplines aussi diverses que la géotechnique, la galénique, les technologies alimentaires, les fertilisants, les céramiques. Ces différents secteurs ont abouti à l'émergence de phénomènes remarquables comme le foisonnement ou encore l'Optimum Proctor, qui restent cependant scrupuleusement déconnectés d'une discipline à l'autre. Si des problématiques comme la détermination d'un optimum de mouillage (partition liquide / solide permettant la réalisation optimale d'un produit) garant de la formulation conduisant aux meilleurs propriétés d'usages, paraissent analogues, peu d'études proposent le couplage entre les approches spécifiques à chaque champs disciplinaires. En ce sens, les milieux granulaires humides, non saturés, ne constituent pas une classe de matériaux, au même titre que les suspensions d'une part et les milieux granulaires secs d'autre part.

Le travail que nous nous proposons de réaliser consiste à proposer une démarche intégrative dont l'objectif sera d'établir les éléments d'un cadre commun de représentation pour l'étude des phénomènes « capillaires » qui se développent au cours de l'élaboration de milieux granulaires humides non saturés.

De façon plus précise, et fort d'analogies consistantes entre les différentes disciplines citées précédemment, nous nous proposons d'analyser le comportement des milieux granulaires humides dans une généralité dépassant le cadre strict d'une application prédéfinie. Si cette démarche est volontairement déconnectée, au préalable, de sa dimension technologique, c'est pour pouvoir l'appliquer par la suite, en tentant de rationaliser une démarche classiquement empirico-déductive. Loin d'ambitionner que l'apport de ce travail permette une induction stricte de concepts encore voilés sur l'impact des phénomènes capillaires dans les milieux granulaires, ce travail se place au niveau d'une contribution pluridisciplinaire par la démonstration de l'accessible universalité des problématiques de mélanges de **grains, gouttes et bulles**.

Le manuscrit est structuré comme suit. Après la présentation des principaux éléments bibliographiques en rapport avec le sujet et présentés au sein du **premier chapitre**, le **deuxième chapitre** de ce manuscrit fournit des éléments de caractérisation des milieux granulaires humides insaturés. Les aspects mécaniques et texturaux abordés permettront d'établir une « cartographie » des états de l'eau au sein de la matrice granulaire. A partir de cette première phase, les bases d'une représentation schématique de l'état hydrique et textural d'un milieu granulaire sont posées. La notion d'état et de diagramme d'état est abordée concernant le mélange solide / liquide / gaz. Cette représentation constitue l'outil majeur d'analyse de différents procédés de mise en forme abordés dans la suite des travaux.

Le **troisième chapitre** porte sur l'étude couplée des modifications hydro-texturales et morpho-granulométriques d'un milieu granulaire soumis à une opération de mouillage et de malaxage. Ces modifications sont analysées à deux échelles du mélange : celle des agglomérats et celle du lit qu'ils génèrent. La phase d'agglomération est décrite comme un processus de type fractal. A l'échelle globale du milieu, une phénoménologie de texturation en trois étapes est nettement mise en évidence. La transition agglomérat / pâte est envisagée comme un phénomène de type percolant.

Le **quatrième et dernier chapitre** de ce manuscrit présente une étude spécifique des effets de contraintes vibratoires ou axiales sur le phénomène de texturation du milieu vrac. Il s'agira de montrer dans quelle mesure ce type de contraintes (tassement, compactage), postérieures à l'élaboration du milieu, est susceptible de modifier l'allure du phénomène de texturation et de déterminer les facteurs susceptibles d'influer sur la succession des différentes phases de ce phénomène.

Chapitre 1 : revue bibliographique

La revue bibliographique que nous nous sommes proposés de mener permet d'établir un état de l'art concernant l'une des étapes clé de la mise en forme des milieux granulaires à savoir la granulation humide. Cette dernière consiste en une opération de *malaxage* au cours de laquelle le milieu va être mis en contact avec des quantités variées de liant qui est la plupart du temps de l'eau. A l'issue de cette phase de mouillage, les particules vont avoir subies une *agglomération* qui a pour conséquence la modification des propriétés morpho-granulométriques des entités constitutives du mélange. Les *propriétés texturales* d'un tel mélange vont aussi évoluer tant à l'échelle de l'agglomérat qu'à celle du milieu dans sa globalité. Ce sont ces différents aspects que nous nous proposons donc de développer dans les paragraphes suivants.

1.1. L'AGGLOMERATION PAR VOIE HUMIDE

1.1.1 Définition, intérêts

L'agglomération, encore appelée granulation, est un procédé au cours duquel les particules vont être agglomérées pour former des grains, des agrégats plus gros, dans lesquels la particule originale peut encore être distinguée (Ennis et Litster, 1997). Dans le cadre de l'agglomération par voie humide, cette opération est réalisée par le mouillage des particules solides lors de leur agitation dans une cuve, un lit d'air fluidisé, un mélangeur à haut cisaillement ou d'autres appareillages similaires. Quelle que soit la technologie utilisée, le liant de granulation va être dispersé par contact et transfert dans un champ de cisaillement créé mécaniquement (Hapgood, 2000). Ainsi, il va pouvoir lier les particules entre elles par la combinaison des forces capillaires et visqueuses jusqu'à ce qu'un lien permanent soit formé par son séchage, ou par une réaction chimique avec le substrat solide (Iveson *et al.*, 2001 ; Brauman *et al.*, 2007). La maîtrise du processus d'agglomération est un enjeu technologique majeur dont les principaux avantages comprennent entre autre (Iveson *et al.*, 2001) :

- la réduction des poussières : qui minimise les pertes, les risques d'explosion et les risques d'atteinte des personnels par inhalation de fines particules,
- l'amélioration de l'écoulement,
- l'augmentation de la densité vrac : qui présente l'avantage, dans le contexte de l'augmentation des prix des énergies fossiles, de réduire les coûts liés au transport,
- la réduction des pertes de charge lors de l'écoulement d'un fluide au travers d'un lit d'agglomérat,
- l'amélioration des qualités du mélange par l'atténuation des risques de ségrégation.

De plus la granulation permet souvent de maintenir une surface spécifique voisine de celle des particules natives ce qui est très important pour les applications impliquant des phénomènes de catalyse ou nécessitant une dissolution rapide. L'enjeu de cette maîtrise de l'agglomération est également économique puisque tous les secteurs pourvoyeurs de matière agglomérée sont extrêmement concurrentiels : les industries minérales, agro-alimentaires, pharmaceutiques, chimiques où 60% des matières premières sont manipulées sous forme de particules et les industries phyto-sanitaires pour ne citer qu'elles. La valeur annuelle des produits agglomérés est estimée à 1 milliard de dollars rien qu'en ce qui concerne les Etats-Unis (Ennis, 1997).

Malgré sa large utilisation, son importance économique et les cinquante ans de recherche qui lui ont déjà été consacrés, il est parfois dit de la granulation qu'elle est en pratique plus un art

qu'une science. Si cette vision peut être discutée, il est néanmoins unanimement reconnu qu'il manque une méthodologie formelle pour la réalisation des opérations de granulation. Bien que connaissant les propriétés fondamentales des constituants du mélange à agglomérer, les ingénieurs ne parviennent pas à prédire le comportement de nouvelles formulations soumises à la granulation. Ils ne savent pas non plus comment faire varier une formulation pour obtenir un changement donné dans les propriétés d'un produit aggloméré. Ces déterminations nécessitent de longues et coûteuses études à l'échelle du laboratoire avant de pouvoir être transférées à l'échelle semi-industrielle puis industrielle. L'enjeu final de ces études sur la granulation repose sur l'aptitude à pouvoir conduire le procédé d'un état d'équilibre (particules natives) à un autre (agglomérats répondant aux critères du cahier des charges) en un minimum de temps et en consommant le moins de matière première « agglomérante » possible (Wang *et al.*, 2006). L'exemple du secteur pharmaceutique est représentatif des contraintes juridiques et de la sophistication des applications qui impliquent une maîtrise totale de cette étape de fabrication. L'augmentation des potentialités des nouveaux médicaments réduit de manière importante la quantité de principe actif à introduire dans les comprimés (oestrogènes, cortico-stéroïdes, anti-hypertenseurs, anti-psychotiques...). Les agglomérats nécessaires à la formation de ces comprimés très peu dosés mais très actifs, soumis à des normes de répétabilité, doivent eux aussi répondre à une certaine homogénéité en terme de concentration en principe actif. Leur formation et leur croissance doivent donc être totalement maîtrisées (Schaafma *et al.*, 2000).

1.1.2 Description du phénomène d'agglomération

Comme le montre le schéma de la figure 1.1, la description traditionnelle du procédé d'agglomération proposée par Sastry et Fuerstenau (1973) fait intervenir un grand nombre d'étapes entrant en compétition. La démarcation entre les différents mécanismes entrant en jeu dépend ici de la taille de coupure entre ce qui est considéré comme un agglomérat et ce qui ne l'est pas. Les mécanismes décrits peuvent être considérés comme une alternance de phénomènes de coalescence et de rupture dont le résultat dépend de la taille des agglomérats et de la disponibilité en liquide à leur surface. Dans un souci de simplification, l'approche « moderne » du procédé d'agglomération a été réduite à la succession de trois phases distinctes qui sont (Tardos *et al.*, 1997; Mort et Tardos, 1999 ; Iveson *et al.*, 2001) : (i) le mouillage et la nucléation durant lesquels le liquide est mis en contact avec la poudre sèche et distribué dans le lit, (ii) la consolidation et la croissance au cours desquelles les collisions

entre deux agglomérats, entre les agglomérats et la poudre sèche ou entre les agglomérats et l'équipement entraînent leur compaction et leur croissance, et enfin (iii) la rupture et l'usure au cours desquelles les agglomérats mouillés ou secs se rompent sous l'effet des impacts.

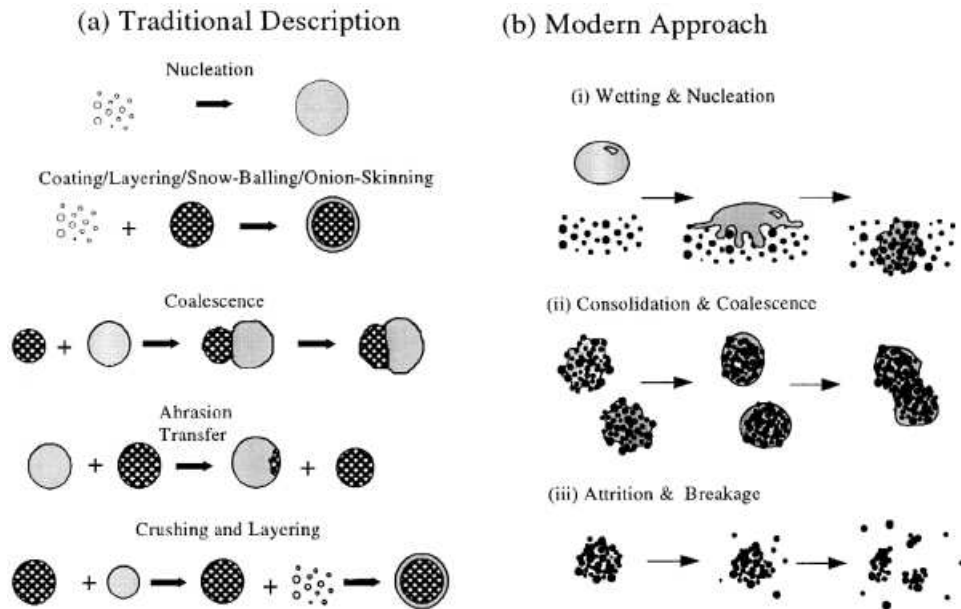


Figure 1. 1 . Le procédé d'agglomération (a) description traditionnelle, (b) approche moderne (Iveson et al., 2001)

1.1.2.1. Mouillage et nucléation

Cette opération consiste à apporter le liquide au contact de la poudre sèche et à le distribuer de façon homogène au sein de cette poudre. La connaissance des paramètres guidant la nucléation est encore limitée. Le mouillage et la nucléation se déroulent dans la zone de nucléation où le liquide et la poudre vont entrer pour la première fois en contact pour former les nuclei initiaux. Deux étapes sont importantes dans cette zone de nucléation : la formation des nuclei, qui est fonction de paramètres thermodynamiques et cinétiques, et la dispersion du liant qui est fonction des variables du procédé.

1.1.2.1.1. Le mécanisme de nucléation

Selon la taille relative des gouttes par rapport à celle des particules, deux mécanismes de nucléation sont proposés (Schaefer et Mathiesen, 1996b ; Scott *et al.*, 2000 ; Schaefer, 2001 ; Abberger *et al.*, 2002 ; Knight, 2004 ; Vilhelmsen et Schaefer, 2005) (figure 1.2) :

- *nucléation par immersion* : lorsque la taille des gouttes est grande par rapport à celle des particules. Les nuclei alors formés ont leurs pores saturés de liquide,
- *nucléation par distribution* : lorsque la taille des gouttes est plus petite que la taille des particules. Le mécanisme de distribution conduit à la formation de nuclei suite à la collision des particules mouillées entre elles. Les nuclei ainsi formés ont une structure poreuse contenant de l'air emprisonné.
- Enfin, lorsque la taille des gouttes est identique à celle des particules, les phénomènes de distribution et d'immersion sont susceptibles d'intervenir simultanément.

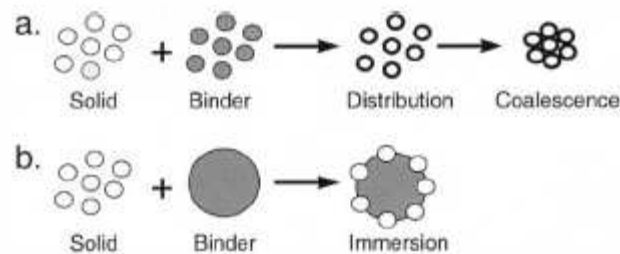


Figure 1. 2. Les différents mécanismes de nucléation : (a) mécanisme de distribution, (b) mécanisme d'immersion, (Iveson et al., 2001)

La figure 1.3, extraite des travaux d'Abberger *et al.* (2002), montre bien l'influence du rapport entre la taille des gouttes et la taille des particules natives sur l'agglomération.

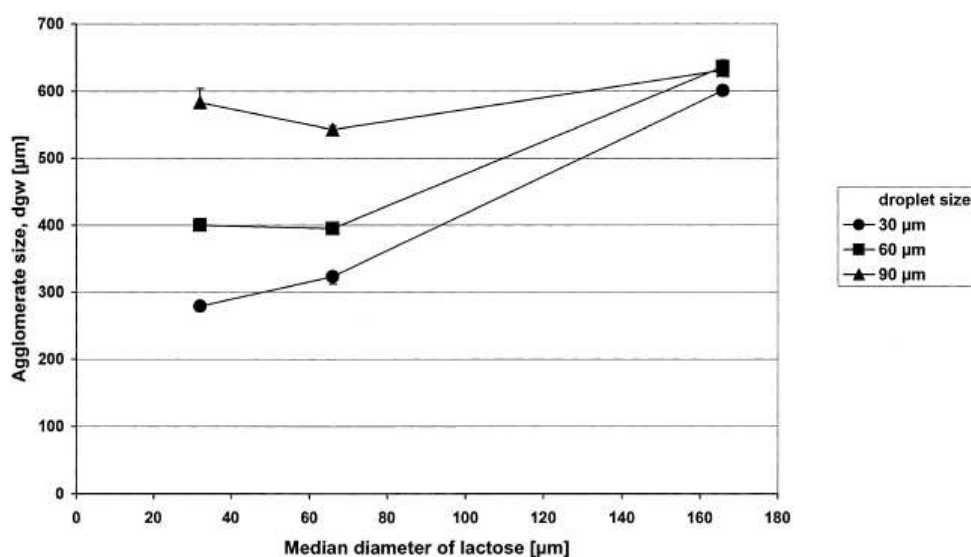


Figure 1. 3. Effets couplés de la variation de la taille des gouttes et des particules sur la taille finale des agglomérats, (Abberger et al., 2002)

Dans le cadre d'essais où la taille des particules est toujours supérieure à la taille des gouttes, une réduction de la taille de ces dernières ne modifie pas le diamètre final des agglomérats obtenus puisque ceux-ci sont, quoiqu'il en soit, toujours formés par dispersion du liant à la surface des particules. En revanche, lorsque la taille des particules est réduite, l'influence de l'augmentation de la taille des gouttes est un paramètre majeur puisqu'un nucleus est supposé être créé à partir d'une goutte (Gluba, 2003).

D'un point de vue structural, les agglomérats formés au cours d'un mouillage où le rapport entre la taille des gouttes et celle des particules est faible vont présenter une structure ouverte puisqu'ils sont formés par la coalescence de particules humides en surface (figure 1.4a). Dans le cas opposé (ratio élevé), les agglomérats semblent être plus denses (figure 1.4b). Enfin, lorsque le ratio tend vers 1 et que la taille des particules est voisine de celle des gouttes, les deux mécanismes, immersion et dispersion, peuvent avoir lieu (figure 1.4c).

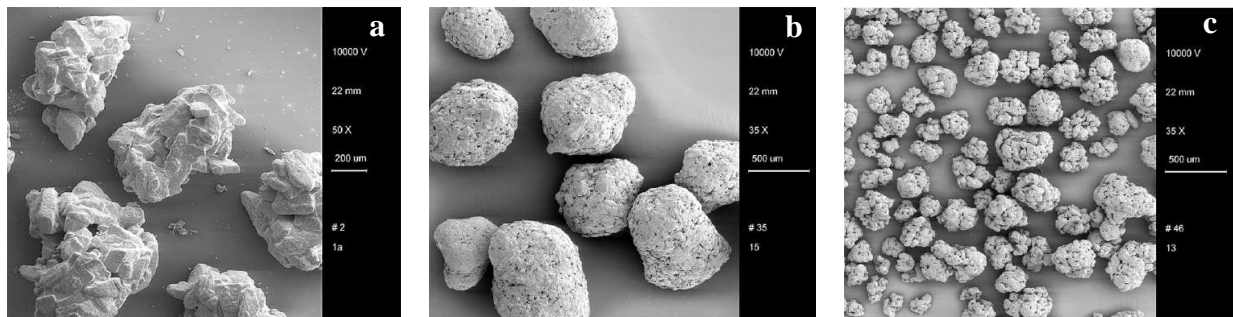


Figure 1. 4. Photographie MEB d'agglomérats formés avec des ratios taille des gouttes /taille de particules différents : a) ratio faible, b) ratio élevé, c) ratio voisin de 1, (Abberger, 2002).

1.1.2.1.2. Les paramètres thermodynamiques et cinétiques de la nucléation

La nucléation est la première étape de l'agglomération au cours de laquelle le liant commence à mouiller la poudre sèche et forme les agglomérats initiaux. Le fait que ce mouillage soit ou non énergétiquement favorable dépend de paramètres thermodynamiques (angle de contact solide-liquide, coefficient d'étalement solide-liquide). L'agglomération sera favorisée lorsque le liant est susceptible de mouiller le solide à savoir lorsque l'angle de contact formé entre les deux phases sera le plus proche de 0° . Le coefficient d'étalement est la mesure de la tendance que peuvent avoir un liquide et un solide à s'étaler l'un sur l'autre. Celle-ci est à relier au travail d'adhésion (travail à fournir pour séparer une interface) et de cohésion (travail à fournir pour séparer les molécules constitutives d'un matériau de leurs

voisines). Le coefficient d'étalement est la différence entre le travail d'adhésion et de cohésion. Il y a trois possibilités lors du mouillage entre un solide et un liquide : le liquide peut s'étaler sur le solide et former un film, le solide peut s'étaler ou adhérer au liquide sans qu'il y ait formation de film, la troisième possibilité étant qu'à la fois le solide et le liquide aient un fort travail de cohésion et que l'interface solide liquide soit minimisée.

La formation des nuclei est également dépendante des aspects cinétiques du mouillage. Dans le cas où le mouillage est thermodynamiquement possible, le liquide n'a souvent en pratique pas assez de temps pour atteindre son état d'équilibre. La pénétration du liant dans le lit de poudre suit la théorie de pénétration d'une goutte dans un milieu poreux (Denesuk *et al.*, 1993). Cette approche applique l'équation de Washburn où l'écoulement est provoqué par la pression capillaire et freiné par les dissipations visqueuses. Que ce soit lors de la formation du nucleus (figure 1.5a) ou de sa croissance ultérieure (figure 1.5b), la cinétique de migration du liquide va jouer un rôle fondamental et sera dépendante de ces deux variables. La pénétration de la goutte au sein du milieu est quasiment simultanée à sa migration au dessous de la surface du lit qui est l'étape limitante du processus de nucléation. L'écoulement est induit par une différence de pression capillaire entre les pores saturés des nuclei et les pores non saturés des environs. Ces différentes phases peuvent être fortement ralenties suivant les propriétés du liant (plus ou moins visqueux) et la taille des pores.



Figure 1. 5. Formation d'un nucleus (a) imbibition du liquide au sein du milieu, (b) migration du liquide au sein du milieu (Iveson *et al.*, 2001)

1.1.2.1.3. La dispersion du liant

On peut distinguer deux modes de distribution du liant de granulation : le versement et la pulvérisation. Quelle que soit la méthode de distribution du liant, il y a toujours une phase, plus ou moins longue, au cours de laquelle la distribution de taille (souvent choisie comme indicateur de la bonne distribution du liant) est bimodale (Knight *et al.*, 1998). Ceci est lié au fait qu'une distribution du liant instantanément uniforme est impossible. Smirani *et al.* (2007)

ont en effet montré que, quel que soit le mode de distribution du liant, la formation d'entités sursaturées est dans un premier temps favorisée au détriment du maintien de particules non agglomérées. Un mélange efficace et suffisamment long de la poudre va être nécessaire à sa dispersion. Un flux de poudre élevé au travers de la zone de mouillage permet une distribution plus uniforme du liant en éloignant les constituants les plus humides et en assurant un approvisionnement constant de poudre fraîche dans cette zone.

Wildeboer *et al.* (2007) ont proposé le développement d'un mélangeur-granulateur au sein duquel les phases de nucléation et de croissance sont physiquement séparées afin de pouvoir mieux les contrôler. La zone de nucléation est constituée d'une fine couche de poudre circulant, par convoyage, sous le jet d'un générateur de gouttes monodisperses. La modification de la vitesse de passage de la poudre sous le jet et des caractéristiques de la buse rend possible l'optimisation de la phase de nucléation tant sur le plan de la productivité que sur le plan de la qualité des nuclei formés (taille et répartition granulométrique maîtrisée). Néanmoins, même dans ces conditions optimales, les nuclei formés sont souvent issus de plus d'une goutte à cause de leur coalescence lors de leur mise en contact avec la poudre.

1.1.2.2. Consolidation et croissance

Au cours de la phase de consolidation et croissance, le processus d'agglomération est dominé par les caractéristiques mécaniques du mélangeur (Ax *et al.*, 2008). A la suite des impacts entre eux ou avec les pâles et la paroi du mélangeur, les agglomérats vont dans un premier temps voir leur porosité diminuer. L'éjection de liquide que cela entraîne en surface de l'agglomérat et les modifications mécaniques générées induiront, par la suite, une seconde phase de croissance.

1.1.2.2.1. La consolidation

La porosité est une propriété importante de l'agglomérat qu'il est nécessaire d'optimiser pour obtenir les propriétés d'usage souhaitées. Son rôle est également majeur dans les mécanismes de croissance. Lors des impacts, la porosité des agglomérats va décroître entraînant une diminution de leur taille et l'éjection d'air emprisonné ou de liquide à leur surface. Cette étape du processus d'agglomération, intervenant immédiatement après le mouillage est nommée « phase d'induction ». La consolidation a un effet complexe sur les propriétés mécaniques des agglomérats : d'une part elle va s'accompagner d'une diminution

des possibilités de déformation lors de la rencontre ultérieure de deux agglomérats, réduisant ainsi l'aptitude à la coalescence, mais elle va aussi entraîner une augmentation de la saturation des pores, ce qui accentue la plasticité des agglomérats et la disponibilité en liquide à leur surface (Holm *et al.*, 1985). Ainsi, l'effet de la consolidation sur la croissance des agglomérats est incertain et dépend des caractéristiques du liant et de la poudre. L'état de l'eau au sein du réseau poral va également être modifiée sous l'effet de cette consolidation (figure 1.6) avec le passage d'un régime pendulaire, lorsque la saturation est inférieure à 25% à un régime capillaire quand cette valeur dépasse les 80% (Newit et Conwey-Jones, 1958 ; Kristensen et Schaefer, 1987)



Figure 1. 6. Les différents états de l'eau dans un agglomérat (Newit et Conwey-Jones, 1958)

Le rapprochement des particules natives provoqué par la consolidation de l'agglomérat va induire l'augmentation de sa résistance (Bika *et al.*, 2001). Cette résistance manifeste l'expression de différents types de forces (Rumpf, 1962 ; Schubert, 1975 ; Scherington et Oliver, 1981) :

- les forces liées aux films liquides immobiles : ces forces, dépendantes des propriétés du liquide et de la surface de contact, se manifestent lorsque deux particules vont entrer en contact et faire se chevaucher le film liquide présent à leur surface.
- les forces liées aux films liquides mobiles : lorsque la teneur en eau des agglomérats augmente, l'eau va pouvoir se déplacer entre les particules et générer des ponts liquides. La force de ces liens dépend de la tension superficielle du liquide et de la succion générée par le pont capillaire ainsi mis en place. Le rapprochement des particules, suite à l'action des forces capillaires qui génèrent une force normale, accentue les forces frictionnelles inter-particulaires. La résistance des agglomérats va augmenter avec la teneur en eau jusqu'à ce que l'ensemble du réseau poral soit saturé et que ces ponts liquides entre particules disparaissent.

- les forces induites par des liaisons solides : des ponts solides peuvent se générer entre particules lors de solidification du liant si ce dernier solubilise une partie du solide, lors de réaction chimique, ou lors de cristallisation.
- les forces attractives entre particules : ce sont les forces de van der Waals, électrostatiques, magnétique. Elles ne se manifestent qu'à courte distance et quand la taille des particules est faible.
- les forces liées à un enchevêtrement mécanique entre les particules solides : ces forces se manifestent lors du compactage de particules de forme très irrégulière.

La résistance d'un agglomérat est donc la résultante de l'expression de trois principales types de forces interdépendantes (Iveson et Litster, 1998b) : les forces capillaires s'exprimant en statique, les forces visqueuses dont l'action se manifeste en dynamique et les forces frictionnelles générées par le rapprochement des particules sous l'effet des pont capillaires. Ces forces ne se manifestent pas forcément toutes au sein d'un agglomérat puisque leur magnitude est dépendante de la taille des particules. De plus, lorsqu'elles s'expriment, elles peuvent entrer en compétition (ex : la force interparticulaire générée par l'enchevêtrement des particules va décroître lors de l'ajout d'un liquide susceptible d'agir comme lubrifiant). Dans la plupart des cas en ce qui concerne les agglomérats humides, il est accepté que la force prépondérante est générée par l'action des ponts capillaires.

Il existe dans la littérature des modèles permettant le calcul de la résistance d'un agglomérat. Le modèle de Rumpf fait référence dans ce domaine (Rumpf, 1962). Cependant, il inclut de nombreuses hypothèses simplificatrices qui le rendent souvent inadapté (distribution monomodale de la taille des particules, absence de forces frictionnelles, absence de prise en compte de la densification des agglomérats au cours du processus d'agglomération). De plus la rupture y est considérée comme un phénomène intervenant simultanément pour tous les liens entre les particules. C'est pourquoi Kendall (1988) a proposé une théorie où les liens entre particules se rompent de manière plus progressive. Néanmoins, les modèles proposés ne parviennent pas à prendre en compte les trois forces principales agissant au sein d'un agglomérat. Ceci réduit notablement leur applicabilité. De plus, même dans le cas où la force dominante la consolidation est connue, il est impossible de prédire l'effet d'un changement des conditions opératoires sur la consolidation d'un agglomérat. Le développement de modèles plus complets reste donc un des challenges de l'étude de l'agglomération.

1.1.2.2.2. La croissance

La croissance des agglomérats dépend, entre autre, de leur déformabilité et de la disponibilité en liquide à leur surface. Deux principaux phénomènes sont susceptibles d'entraîner la croissance des agglomérats :

- le **layering** qui consiste en l'adhésion de particules ou de petits agglomérats à la surface d'un agglomérat de plus grande taille,
- la **coalescence** au cours de laquelle ce sont deux entités du même ordre de taille qui vont entrer en contact.

Classiquement, le processus d'agglomération est examiné au travers de l'évolution de la taille moyenne des agglomérats en fonction du temps de malaxage (figure 1.7).

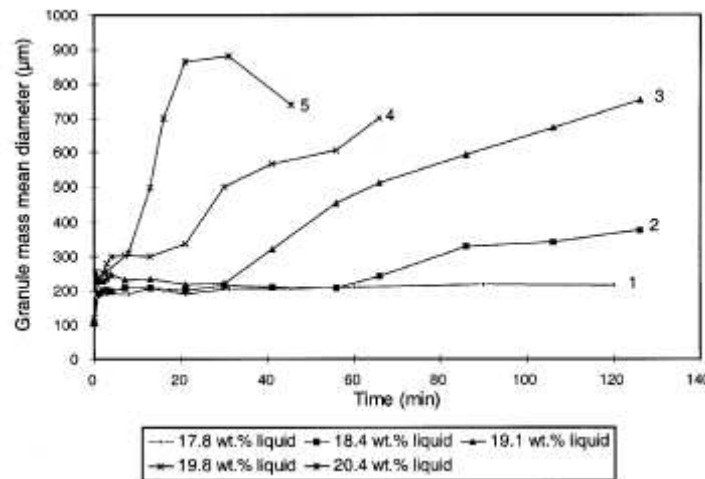


Figure 1. 7. Effet de la teneur en eau sur la croissance d'un mélange de sulfate de sodium et de cellulose dans un mélangeur à fort cisaillement : (1) nucléation seule, (2-4) induction et croissance rapide, (5) croissance rapide et rupture, (Hoornaert *et al.*, 1998)

Ce type de représentation permet de mettre en évidence les phases suivantes (Hoornaert *et al.*, 1998 ; Wauters *et al.*, 2002) :

- la phase de *nucléation* au cours de laquelle l'agglomérat initial va se former,
- la période d'*induction* qui voit le nucleus se consolider sans croissance,
- la phase de croissance par coalescence qui intervient si les agglomérats sont suffisamment déformables pour coalescer sans qu'il y ait de liquide en surface ou quand ils se sont suffisamment compactés pour qu'il y ait à leur surface une couche de liquide susceptible de les lier (pour une valeur de saturation proche de 0.85 selon Wauters *et al.* (2002),

- Enfin, une phase de rupture et d'attrition peut apparaître dans les systèmes où les agglomérats sèchent et deviennent fragiles.

Deux grands types de croissance peuvent être observées (Iveson et lister, 1998a) : les systèmes à croissance continue où la taille de l'agglomérat augmente linéairement avec le temps (figure 1.7 courbe 5) et les systèmes à croissance après induction où il existe une période durant laquelle la croissance ne se manifeste que faiblement. La croissance continue intervient pour les systèmes constitués d'agglomérats fragiles ou déformables élaborés à partir de particules de grande taille, dont la répartition granulométrique est étroite, et en présence d'un liant peu visqueux. Les systèmes présentant une croissance après induction sont constitués d'agglomérats résistants élaborés à partir de particules initiales fines dont la répartition granulométrique est large et qui sont agglomérées en présence d'un liant visqueux. La déformation de ces agglomérats n'est pas assez importante pour qu'ils puissent coalescer en l'absence de liquide à leur surface. Ainsi, après la formation du nucleus, il persiste un délai au cours duquel une faible croissance aura lieu et où les nuclei vont se consolider. Si celle-ci est suffisante pour permettre l'éjection de liant en surface, et si la répartition en liant est homogène (Tu *et al.*, 2007), ils vont commencer à croître de manière importante jusqu'à ce qu'une taille critique soit atteinte et qu'une distribution monomodale soit obtenue.

Iveson et lister (1998a) ont montré que le type de croissance va être déterminée par la valeur de deux paramètres : la saturation maximale des pores en liquide liant (éq. 1.1) et l'étendue de la déformation des agglomérats au cours de l'impact (éq. 1.2) :

$$S_{max} = \frac{w\rho_s^*(1-\varepsilon_{min})}{\rho_l^*\varepsilon_{min}} \quad (1.1)$$

où w représente la teneur massique en liquide, ρ_s^* et ρ_l^* sont respectivement la densité du solide et du liquide et ε_{min} est la porosité minimale des agglomérats pour des conditions opératoires données.

$$St_{def} = \frac{\rho_g U_c^2}{2Y_g} \quad (1.2)$$

Le nombre de Stocke lié à la déformation, St_{def} , est le rapport entre l'énergie cinétique due à l'impact et l'énergie absorbée par l'agglomérat suite à sa déformation plastique. U_c représente la vitesse des collisions au sein du mélangeur-granulateur et ρ_g et Y_g représentent respectivement la densité des agglomérats et le seuil de contrainte dynamique. Ces deux dernières grandeurs sont mesurées lorsque l'agglomérat atteint sa porosité minimale ϵ_{min} . Les différents types de régimes de croissance peuvent être représentés en fonction des valeurs prises par S_{max} et St_{def} (figure 1.8).

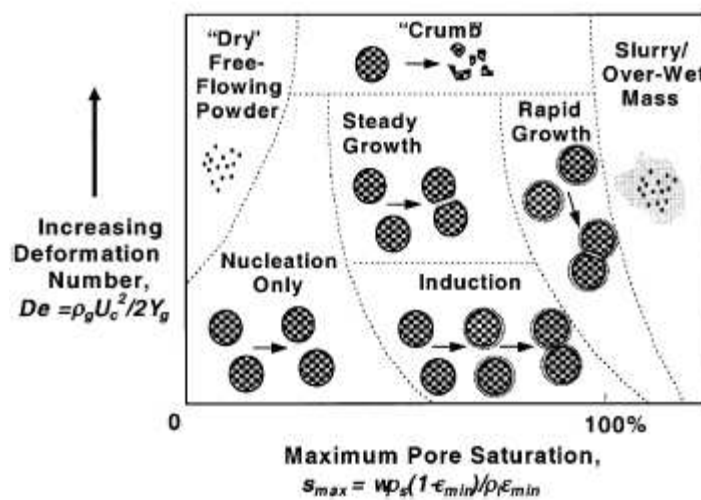


Figure 1. 8. Carte du régime de croissance (Iveson et lister, 1998a)

Sur cette carte du régime de croissance figurent les régimes de croissance après induction et de croissance continue déjà abordés. Il apparaît également une zone où seule la nucléation peut avoir lieu. A ce stade, il n'y a pas suffisamment de liant pour permettre une croissance ultérieure à la formation du nucleus. La zone correspondant au crumb correspond à des agglomérats trop fragiles pour former des structures permanentes. Enfin, pour des teneurs en liant très élevées, la carte du régime de croissance met en évidence une zone de sur-mouillage où le système va se présenter sous la forme d'une pâte. Cette représentation permet de décrire qualitativement la croissance des agglomérats et d'expliquer les effets de différents paramètres sur leur croissance. Elle nécessite néanmoins une étude approfondie afin de délimiter plus précisément les différentes zones de croissance. Dans ce sens, les travaux Tu *et al.* (2007) ont récemment permis de décrire avec plus de précision la limite entre les zones d'induction, de croissance continue et de crumb. Néanmoins malgré toute les précisions ultérieures qui pourront être apportées à la définition des différentes zones de croissance, la

connaissance préliminaire des valeurs de S_{max} et St_{def} font de cette représentation un outil descriptif et non prédictif. De plus, trois écueils limitent l'utilisation de cette carte de régime de croissance : (i) le modèle rhéologique utilisé pour décrire le comportement des agglomérats est relativement simple et ne fait intervenir que des déformations élasto-plastiques alors que le comportement des agglomérats est plutôt visco-élasto-plastique, (ii) la carte de régime de croissance ne prend pas en compte la viscosité du liant qui devrait être incluse dans la représentation comme un troisième paramètre indépendant, enfin (iii) il est difficile de connaître avec précision la vitesse des impacts aux sein du malaxeur.

Comme nous venons de le voir, la grande majorité des travaux portant sur l'agglomération s'est intéressée à suivre l'évolution des paramètres granulométriques en fonction du temps. D'autres auteurs (Kristensen, 1996 ; Saleh *et al.*, 2005) ont proposé de suivre l'évolution de ces paramètres en fonction de la teneur en liant (figure 1.9).

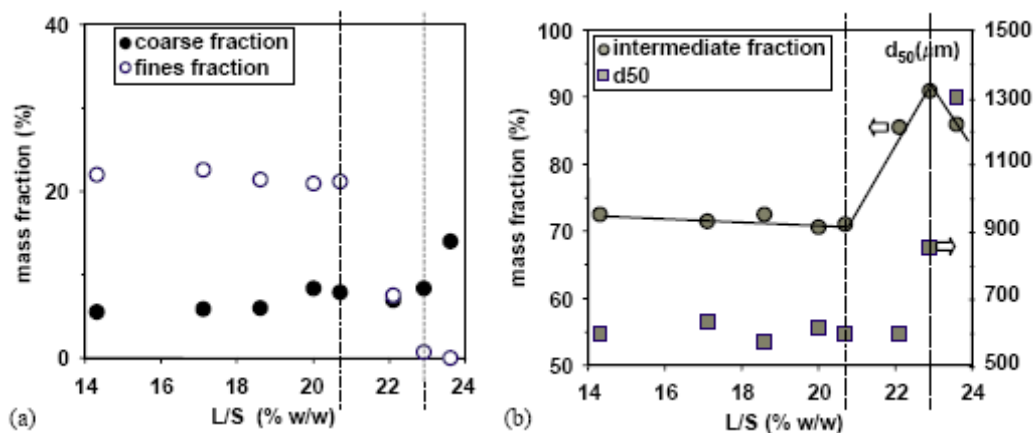


Figure 1. 9. Evolution de la fraction massique de trois classes granulométriques (fine, intermédiaire et grossière) et du d_{50} en fonction de la teneur en liant, (Saleh *et al.*, 2005)

Trois périodes vont se succéder en fonction de la teneur en liant :

- une première période, intervenant après la nucléation des particules natives, au cours de laquelle la masse de chacune des fractions ainsi que le d_{50} vont rester quasiment constant. Le principal mécanisme ayant lieu au cours de ce régime est la densification des agglomérats sous l'effet des forces de cisaillement associées au malaxage,
- une seconde phase pendant laquelle la fraction de fines va diminuer au profit de la fraction de taille intermédiaire. A ce stade, le degré de saturation est suffisamment élevé pour que le liquide exsude à la surface des agglomérats entraînant un processus de layering entre les agglomérats de petite taille et les agglomérats de taille intermédiaire.

Néanmoins, ce phénomène n'est pas suffisant pour entraîner une augmentation du d_{50} qui demeure constant.

- Une dernière phase au cours de laquelle le d_{50} et la fraction massique de particules de grande taille vont augmenter de façon importante. Ce régime ne débute que lorsque la fraction massique de fines devient nulle. Les agglomérats sont composés de l'association par coalescence d'agglomérats de taille intermédiaire et forment une structure en forme de framboise. Cette dernière phase n'intervient que lorsque les agglomérats contiendront suffisamment de liquide pour devenir plastiquement déformables (Kristensen, 1996).

A l'issue d'essais complémentaires, il a été mis en évidence que les limites des différents régimes sont susceptibles de varier en fonction du liant utilisé, de la granulométrie des particules natives et des paramètres associés au procédé de malaxage (vitesse de rotation, charge en solide, débit d'aspersion du liant, taille du malaxeur). Néanmoins, pour chaque essai mené, la transition entre les deux premiers régimes intervient pour un degré de saturation voisin et celle entre la deuxième et troisième zone se manifeste dans une gamme de teneur en liant très étroite qui correspond à la teneur leur permettant d'être plastiquement déformables (Kristensen, 1996). Malheureusement, cette teneur en eau ne peut pas être prédite. Les auteurs considèrent qu'une coalescence ne peut avoir lieu que si une partie de l'énergie cinétique est absorbée par une déformation plastique de l'agglomérat concerné.

1.1.2.3. Rupture et usure

Il y a deux mécanismes à envisager lorsque l'on considère les phénomènes de rupture : (i) la rupture d'agglomérats humides et (ii) l'usure ou la fracture d'agglomérats secs. Ce dernier aspect ne sera pas abordé dans la mesure où il intervient lors d'étapes ultérieures à la phase d'agglomération humide (séchage, convoyage...). La phase de rupture des agglomérats est une étape importante puisque c'est durant cette période que le liquide, comme il est rarement dispersé de manière homogène à l'issue du mouillage, va pouvoir se redistribuer entre les différentes classes de taille d'agglomérats (Knight, 2004). La rupture peut, de plus, influencer ou contrôler la distribution granulométrique finale (Reynolds *et al.*, 2005), la taille maximale des agglomérats (Schaefer *et al.*, 1990a ; Watano *et al.*, 1995 ; Knight *et al.*, 2000) ainsi que leur résistance (van der Dries *et al.*, 2003).

Les schémas utilisés pour décrire la rupture des milieux continus (fragile, semi-fragile ou plastique) ne peuvent pas être utilisés dans le cadre de l'étude des milieux poreux qui

présentent par définition des discontinuités. Une description simple du phénomène de rupture a été proposée par Subero et Ghadiri (2001). Elle fait la distinction entre deux types de rupture : celles qui entraînent une désintégration localisée (pour les faibles vitesses d'impacts) et celles qui génèrent une fragmentation avec désintégration locale et extension de la rupture à une plus large zone (pour les vitesses d'impacts plus élevées). Les travaux menés sur les phénomènes de rupture sont la plupart du temps réalisés à teneur en liant et angle d'impact constants bien qu'il soit reconnu que ces facteurs jouent un rôle déterminant sur le comportement mécanique du milieu (Fu *et al.*, 2004 ; Samini *et al.*, 2004).

Alors que la rupture a été identifiée comme étant une phase importante dans les procédés d'agglomération en mélangeur à haut cisaillement et dans les turbines, c'est une phase de l'agglomération qui est très peu étudiée et dont la modélisation n'est pas encore très avancée (Brauman *et al.*, 2007). Sa maîtrise plus globale repose :

- sur le développement de méthodes permettant de mieux définir les propriétés macroscopiques des agglomérats (seuil de contrainte, profil et résistance des fractures),
- sur la mesure de la rupture d'agglomérats dont les propriétés sont connues, dans les conditions d'utilisation des équipements,
- sur la réalisation d'études permettant de prédire les propriétés d'agglomérats à partir de la connaissance des interactions ayant lieu à l'échelle microscopique (interactions interparticulaires ou interactions particule-liant).

Cependant, les phénomènes de rupture ont récemment susciter un regain d'intérêt et se sont vu intégrer dans les modèles de bilan de population (section 1.1.4.5) afin d'évaluer et de prévoir leur impact sur la croissance des agglomérats (Hounslow *et al.*, 2001).

1.1.3 Procédés et paramètres de l'agglomération par voie humide

L'objectif de cette section est de proposer un rapide aperçu des principales technologies utilisées industriellement dans le cadre du procédé d'agglomération par voie humide. Une attention toute particulière sera portée au malaxage qui est la voie par laquelle l'agglomération sera conduite dans la partie expérimentale de ce manuscrit. Les mécanismes de croissance des agglomérats sont extrêmement dépendants des procédés utilisés, des paramètres opératoires choisis et des caractéristiques des matières premières de la formulation. Nous étudierons donc dans quelle mesure les principaux paramètres (liés au

procédé ou à la formulation) peuvent modifier les propriétés des agglomérats (Schaafsma *et al.*, 2000).

1.1.3.1. Les différents procédés de mise en forme

Il existe deux grandes catégories de procédés de granulation par voie humide : ceux conduisant à la formation d'agglomérats par agitation et collision et ceux au cours desquels intervient une phase de pressage.

- Parmi les procédés de mise en forme par pressage, on trouve la **granulation par extrusion** (figure 1.10). L'extrusion est un mode de mise en forme dans lequel une matière malléable, passe, sous l'effet de la pression, à travers une filière dont elle sort sous la forme d'un profilé continu appelé « extrudé ». Cette technologie présente l'avantage de fournir des extrudés de diamètre précis et maîtrisé. Ceux-ci sont ultérieurement consolidé au cours d'un post-traitement (séchage, refroidissement). La sphéronisation est également un des post-traitements couramment associé à l'extrusion en particulier dans le domaine pharmaceutique.

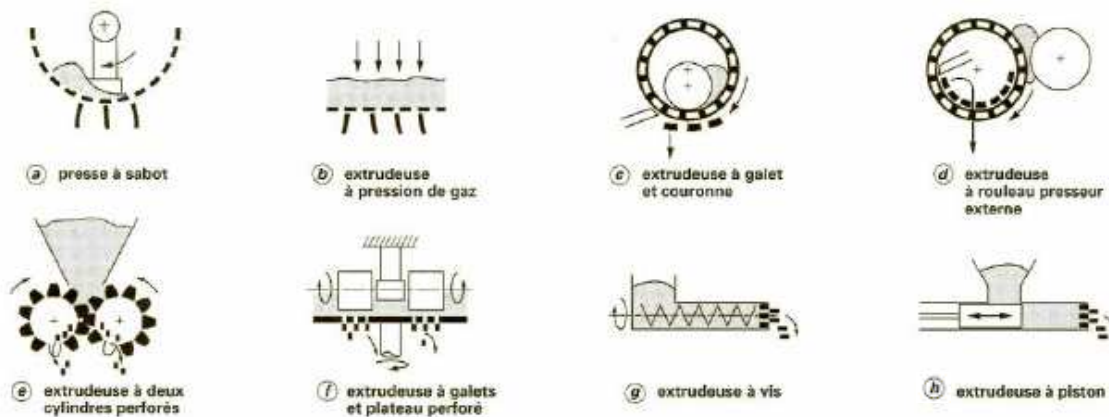


Figure 1. 10. Les différents types de filières d'extrusion (Castel, 1996)

- Parmi les procédés de mise en forme par agitation et collision, on trouve :
 - **L'assiette granulatrice** (figure 1.11) : elle permet d'effectuer simultanément une mise en forme d'agglomérats par roulement et une classification par ségrégation. Les diamètres et les compacités des agglomérats obtenus sont très sensibles aux paramètres opératoires. Elle permet l'obtention d'une distribution granulométrique resserrée rendant une classification ultérieure inutile.

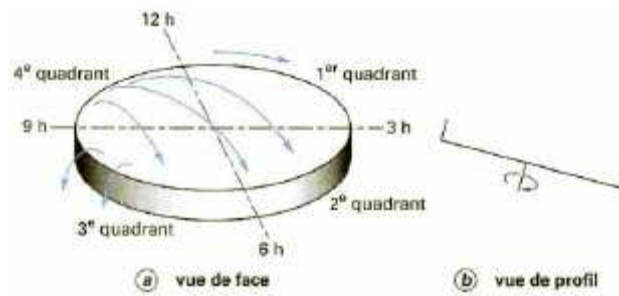


Figure 1.11. Assiette granulatrice (Castel, 1996)

- **Le tambour granulateur** : il s'agit d'un appareil simple (figure 1.12) recommandé pour une production importante et continue d'agglomérats. Il présente l'avantage de permettre de réaliser simultanément une agglomération suivie éventuellement d'une réaction chimique, d'un séchage ou d'une cristallisation. Un tamis de recyclage est en revanche obligatoire pour éliminer les hors côtes.

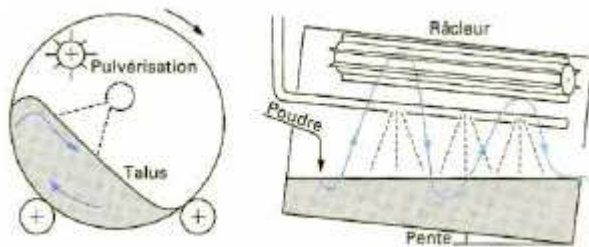


Figure 1.12. Tambour-granulateur (Castel, 1996)

- **Les lits fluidisés granulateurs** (figure 1.13): dans ce procédé de mise en forme, le liant est pulvérisé au sein d'un lit de poudre fluidisé. L'opération peut s'effectuer en continu ou en discontinu. Un enchaînement de processus va alors se dérouler au sein de cette enceinte : mélange de la poudre, mouillage, granulation, séchage, pelliculage éventuel et classification des agglomérats formés en fonction de leur taille. C'est un procédé « trois en un » permettant à la fois l'agglomération, le séchage et éventuellement la mise en forme. Sa conduite nécessite néanmoins une grande rigueur.

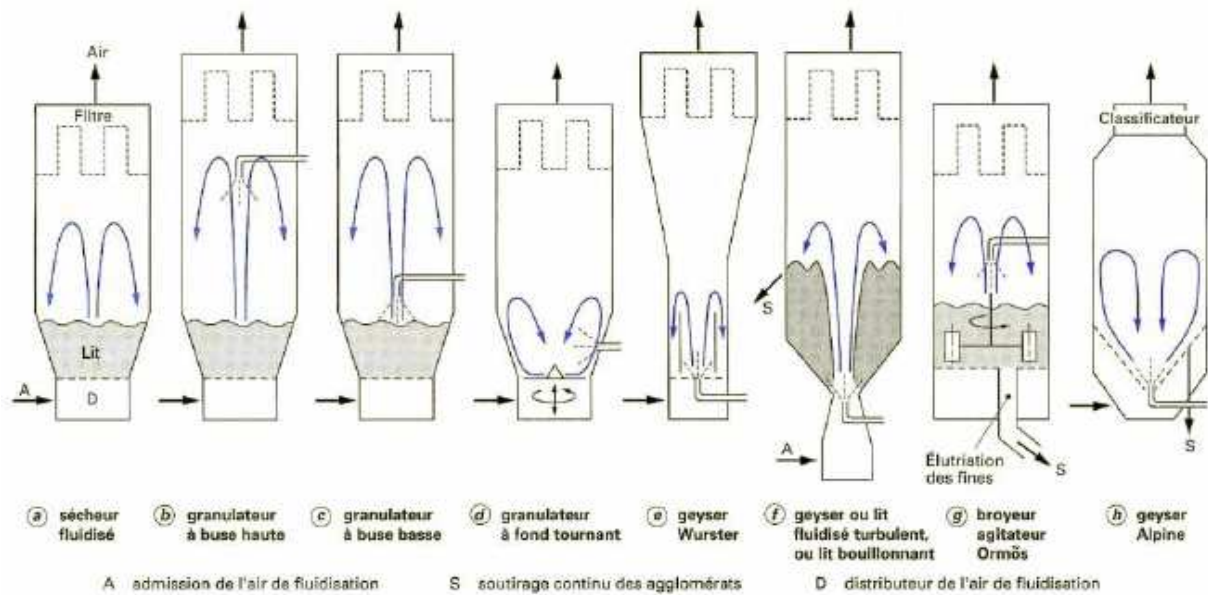


Figure 1. 13. Les différents types de lit fluidisés granulateurs (Castel, 1996)

Il existe un autre procédé utilisé dans le cadre de l'agglomération par voie humide. Il s'agit du malaxage que nous allons détailler plus précisément dans le paragraphe suivant puisqu'ils constituent la technologie employée dans le cadre du travail expérimental présenté.

1.1.3.2. Le malaxage

Les malaxeurs (ou mélangeurs) (figure 1.14) étant parfois le siège d'une agglomération à sec spontanée par collision de particules, ils ont été adaptés à l'agglomération humide.

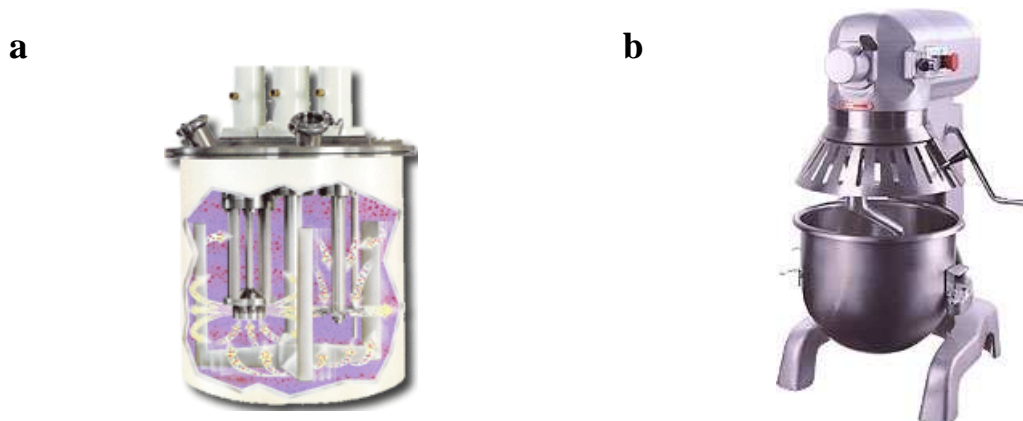


Figure 1. 14. a) malaxeur à fort cisaillement (Versamix, n.d.) , b) malaxeur à faible cisaillement de type planétaire (Quattro QPM20 - Planetary Mixer, n.d.)

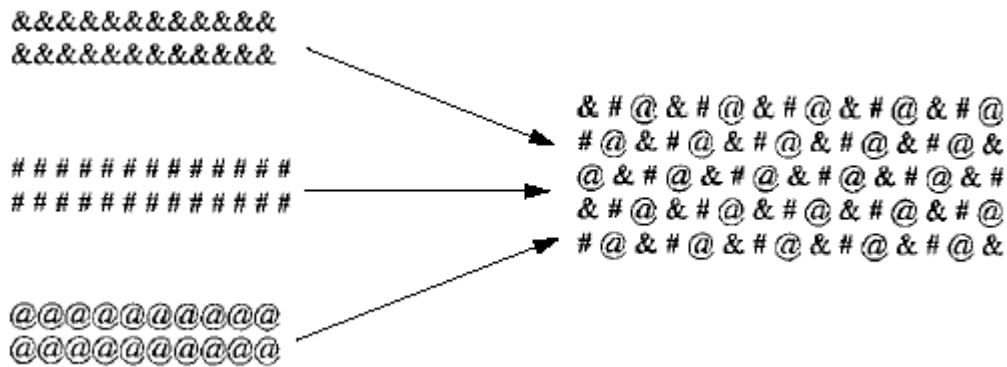


Figure 1. 15. Rôle du malaxeur (Charonnat, 1999)

1.1.3.2.1. Les différents types de malaxeurs

malaxage est dit par action forcée et dans le second par action gravitaire. Les pâles, soit par effet direct soit par des effets d'entraînement transportent des quantités relativement faibles de matériaux d'un point à l'autre de la cuve. Pour éviter les zones d'accumulation où des éléments particuliers viendraient se loger, il est nécessaire que ces effets d'entraînement se fassent ressentir sur tout le volume concerné. Le système de brassage doit distribuer les grains fins et l'eau dans tout le volume utile. Ce résultat est obtenu par des effets de cisaillement créés par les arêtes des pâles. En plus des pâles, certains malaxeurs sont équipés d'outils particuliers de type batteur qui ont une action forte de cisaillement localisée dans le volume décrit par l'outil. Les matériels utilisés pour réaliser le malaxage sont très nombreux, on peut distinguer six grandes familles : les malaxeurs à axe vertical à action forcée ou gravitaire, les malaxeurs à axe horizontal à action forcée ou gravitaire, les malaxeurs à axe incliné à action gravitaire et enfin les malaxeurs continus. Il n'existe pas de séparation stricte entre action forcée et action gravitaire, les deux actions étant toujours conjointes. La désignation permet seulement de mettre en évidence l'action prépondérante pour chacun des malaxeurs.

1.1.3.2.2. Le cycle de malaxage

Le cycle de malaxage correspond à l'ensemble des actions qui s'effectuent entre le début du remplissage de la cuve et la fin de la vidange (Beitzel et Charonnat, 2003). Il n'a de sens que dans le cadre du malaxage discontinu. Il peut être décrit par la figure 1.16.

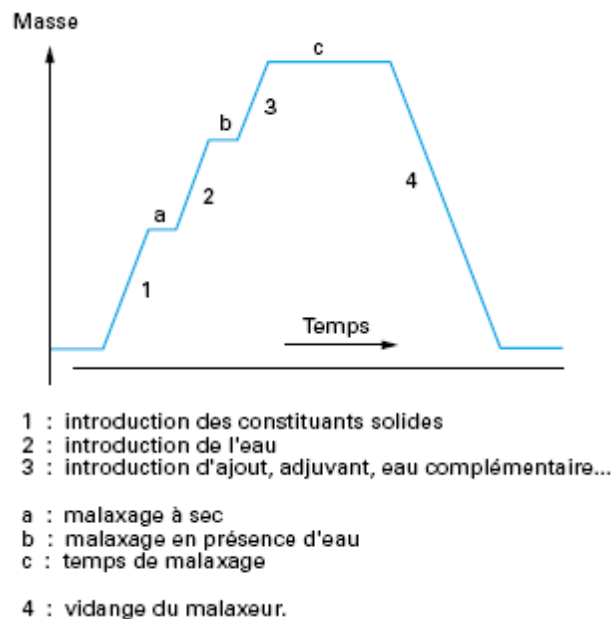


Figure 1. 16. Exemple d'un cycle de malaxage, (Charonnat, 1999).

On définit les différentes phases de malaxage de la façon suivante (Ferraris, 2001 ; Charonnat, 1999) :

- malaxage à sec : période comprise entre le début d'incorporation des granulats et le début d'incorporation d'eau et ou des adjuvants,
- malaxage humide : période comprise entre le début d'introduction de l'eau et la fin de la vidange du malaxeur,
- temps de malaxage : très souvent, la durée du malaxage est définie comme le temps écoulé entre le chargement du premier constituant et la vidange du malaxeur. La RILEM (Réunion Internationale des Laboratoires d'Essais et de Recherches sur les Matériaux et les constructions) a quant à elle définie le temps de malaxage comme étant la période entre le chargement du dernier constituant et la vidange du malaxeur (Beitzel et Charonnat 2003). Les deux définitions sont néanmoins acceptées.

1.1.3.2.3. Efficacité du malaxage

La littérature fait état de deux méthodes différentes permettant de vérifier l'efficacité du malaxage.

La première est la courbe du wattmètre, utilisée depuis 1928 pour mesurer la puissance du moteur et contrôler indirectement la qualité des bétons. Son usage a été étendu à d'autres types de matériaux et de malaxeurs pour vérifier l'efficacité du malaxage pour des modes de fabrication continus ou discontinus. Charonnat (1999) souligne l'intérêt de ce type de mesures pour vérifier la régularité des fabrications. La théorie derrière son usage est basée sur le principe du rhéomètre reliant la contrainte à la vitesse de déformation. Dans le cas de la courbe du wattmètre, la vitesse de déformation résulte de la vitesse de rotation de la pâle et la consommation énergétique enregistrée traduit la contrainte qu'oppose le matériau au mouvement de la pâle. Dans le cas de milieux continus à l'échelle macroscopique, la variation de la vitesse de la pâle et le suivi de l'évolution de la puissance permettent une approche rhéologique du mélange. Cependant les données obtenues ne permettent en général pas toujours le calcul des paramètres rhéologiques dans les unités fondamentales, les écoulements de ces matériaux étant rarement laminaires en production (Ferraris, 2001). Comme il est possible de le voir sur la figure 1.17, l'enregistrement de la puissance consommée au cours du malaxage montre bien l'évolution de l'homogénéisation de la consistance en fonction du temps.

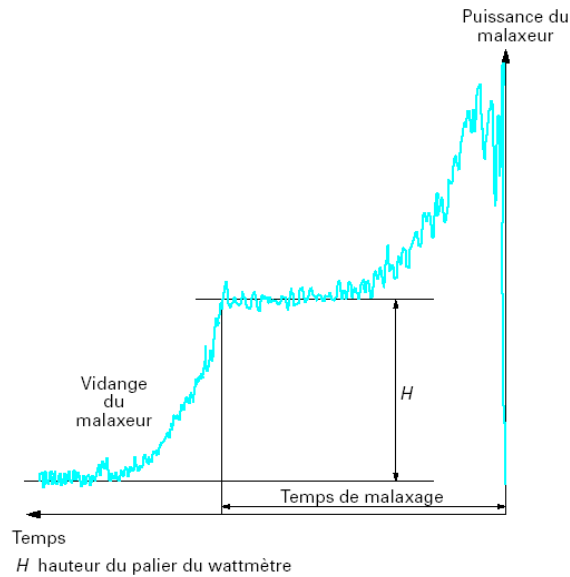


Figure 1. 17. Progression de l'homogénéité de consistance du béton, (Charonnat, 1999)

Cette méthode de mesure de l'efficacité du malaxage, bien qu'elle puisse être utilisée en ligne pour évaluer en continu l'évolution de la consistance et de l'homogénéisation, ne fait cependant pas l'unanimité. Selon Ferraris (2001), la mesure de la consommation énergétique permettrait uniquement de comparer des mélanges réalisés avec le même malaxeur ou de suivre la maniabilité d'un mélange au cours de son malaxage. Pour lui, une méthode directe par prélèvement est plus à même d'assurer le contrôle de la qualité du mélange.

Des échantillons sont prélevés dans différentes parties d'un malaxeur ou à des temps variés au cours de la vidange, pour être analysés. La qualité du malaxage ou l'efficacité d'un malaxeur sont considérées comme satisfaisante si la probabilité de présence d'un élément quelconque en un point particulier de la cuve est uniquement proportionnelle au nombre d'éléments formant le composant considéré. La teneur en liant devient alors un des indicateurs de l'efficacité d'un malaxeur. Le calcul de sa valeur moyenne, de son écart type et de son coefficient de variation au sein de la cuve donnent une information sur l'homogénéité de sa répartition. Le calcul du coefficient de variation (proposé par la RILEM) est la seule tentative de standardisation du procédé de mesure de l'efficacité du malaxage (Ferraris, 2001).

Sur le même principe, la qualité de la fabrication peut être jugée en définissant le volume minimal représentatif du mélange. Ce volume, pris au hasard dans le mélange, est celui pour lequel on retrouve la proportion de chacun des constituants (Charonnat, 1999). Plus il est petit et meilleure sera la fabrication. Cependant, il existe un volume minimal en dessous duquel il n'est physiquement pas possible, avec une probabilité raisonnable, de retrouver par analyse

tous les constituants du mélange : ce volume minimal est appelé échelle dimensionnelle critique. Pour obtenir un mélange idéal, il faut que le malaxage réduise l'échelle dimensionnelle servant de référence à la mesure de l'homogénéité.

Afin d'assurer une meilleure maîtrise de l'homogénéisation la caractérisation du type d'écoulement au sein des malaxeurs devient indispensable.

1.1.3.2.4. Caractérisation des écoulements au sein des mélangeurs planétaires

L'étude approfondie de l'écoulement des constituants d'un mélange granulaire est réalisée par une méthode de suivi d'un traceur radioactif : la PEPT (Positron Emission Particle Tracking). La justesse des informations fournies repose sur le choix d'un traceur dont les caractéristiques doivent être proches de celles des particules constitutives du milieu afin que leur comportement soit assimilable. Des études menées sur des mélangeurs horizontaux (Bridgwater *et al.*, 1993, Broadbent *et al.*, 1995, Forrest *et al.*, 2003) ont permis de montrer d'une part l'influence de la vitesse de rotation des pâles et de la vitesse de déplacement du traceur et d'autre part celle du taux de remplissage du mélangeur sur l'écoulement. Il a été montré que pour un faible taux de remplissage, le mouvement s'effectue principalement dans un lit agité au fond du mélangeur alors que pour un remplissage plus élevé, la rotation autour de l'axe du mélangeur est continue entraînant plus facilement les particules et minimisant le glissement du produit sur les pâles. Ces études menées sur des mélangeurs horizontaux ont également permis de prouver l'existence de deux types d'écoulement radicalement différents suivant que l'on se trouve confronté à des milieux humides ou secs. C'est dans ce cadre là que s'inscrivent les travaux de Laurent (2005) qui s'est attaché à décrire très finement, grâce à la même technique PEPT, l'écoulement de milieux granulaires secs puis humides au sein d'un mélangeur planétaire.

Concernant les milieux secs, cette étude a permis de mettre en évidence un écoulement simultané de l'intérieur du malaxeur vers l'extérieur et du haut vers le bas. Néanmoins, comme le montre la figure 1.18., la direction principale du déplacement est imposée par la rotation du bras du malaxeur autour de l'axe du bol. C'est donc à cette direction générant un écoulement toroïdal que se superpose un mouvement elliptique concentrique.

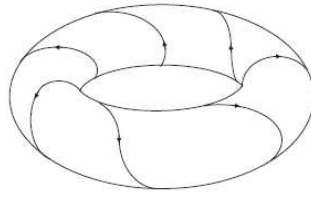


Figure 1. 18. Schéma d'écoulement dans un mélangeur planétaire pour un milieu sec, (Laurent, 2005)

Cette étude met en évidence deux régimes de mouvements : un mouvement lent où la particule se déplace de la partie centrale vers la périphérie et de bas en haut jusqu'à ce qu'elle accède à une hauteur critique et retombe, un mouvement rapide elliptique et toroïdal (cf ci-dessus). Les données de la technique PEPT, après une analyse en transformé de Fourier, ont montré que l'évolution axiale, radiale et azimutale des éléments du mélange est dépendante de $1/f^n$ (où f est la fréquence de rotation). Cette dépendance en $1/f^n$ présente une analogie avec la loi de Kolmogorov-Obukov (en $f^{5/3}$) ou la loi de Heisenberger (en f^7) décrivant toutes deux l'écoulement de fluides turbulents. Ainsi, sans recourir au calcul précis d'un nombre de Reynolds, Laurent (2005) a pu décrire le caractère turbulent de l'écoulement d'un milieu granulaire sec au sein d'un mélangeur planétaire. Concernant les milieux humides, la même étude a pu être réalisée. L'une des grandes différences par rapport à l'écoulement d'un milieu sec, est la présence d'un second mouvement rotatif. Comme le montre la figure 1.19, qui est une coupe transversale de la cuve du mélangeur planétaire, il existe un deuxième mouvement toroïdal et elliptique superposé au premier. Alors que le mouvement elliptique concentrique inférieur tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, le second présente au contraire une rotation anti-horaire.

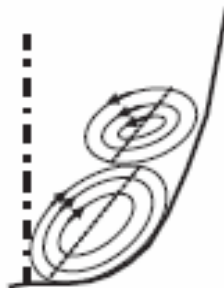


Figure 1. 19. Coupe transversale du bol du mélangeur planétaire au cours du malaxage d'un milieu humide, (Laurent, 2005)

Le déplacement des particules dans les différents plans (axial, azimutal, radial) présente une périodicité plus marquée en milieu humide qu'en milieu sec, ce qui suggère un meilleur ordonnancement des systèmes humides. L'influence du batteur est ainsi d'autant plus grande que le système est humide et devient donc moins dissipatif. Le profil des vitesses moins élevé qu'à l'état sec entraîne l'accumulation et la compaction du matériau à proximité des parois durant le mouvement lent. C'est donc dans cette région pariétale que s'effectuent les transitions entre les états pendulaires, funiculaires et capillaires. A l'instar des milieux secs, la position des particules dans les plans axiaux et transversaux dépend de la fréquence de rotation du malaxeur en $1/f^n$. On peut donc également conclure à un écoulement turbulent au sein de la cuve.

1.1.3.3. Les paramètres influents

De nombreux paramètres sont susceptibles d'agir sur l'évolution du processus d'agglomération et sur qualité du mélange final. Ces paramètres sont en rapport soit avec la nature du liant ou de la poudre à agglomérer, soit avec les conditions opératoires.

1.1.3.3.1. Les paramètres opératoires influents

Les principaux paramètres opératoires susceptibles d'influencer le procédé d'agglomération par voie humide concernent le mode d'apport du liant de granulation et l'intensité d'agitation. Les points suivants nécessitent donc une attention particulière :

- **Mode d'administration du liant** : il va influencer la qualité du mélange solide / liquide dans la mesure où une bonne dispersion va induire un mouillage uniforme et une nucléation contrôlée. Dans le cadre de l'agglomération par voie humide classique, il existe deux grandes méthodes de mise en contact entre le liquide et le solide : le versement du liquide ou son atomisation au sein du mélange. La méthode d'administration du liant modifie la taille des nuclei de départ et le mode de croissance des agglomérats (Knight *et al.*, 1998). Scott *et al.* (2000) ont montré que le procédé par versement entraîne la formation d'une distribution initiale bimodale composée de gros agglomérats poreux dont la vitesse de croissance est rapide. Comparativement au procédé où le liant est pulvérisé, le versement du liquide génère une inhomogénéité de répartition du liant créant des zones d'humidité élevée où la croissance sera préférentielle (Knight *et al.*, 1998).

- **Taille des gouttes** : c'est un paramètre clé qui a fait l'objet de nombreuses études dans le cadre des procédés de granulation où le liquide est distribué au moyen d'une buse de pulvérisation. La taille des gouttes va avoir un impact sur leur temps de pénétration au sein du lit de poudre (Ax *et al.*, 2008), sur la répartition de liquide au sein du mélangeur pendant la phase de nucléation, sur la durée de la phase de consolidation (Gluba, 2003) et la cinétique de croissance des agglomérats (Seo *et al.*, 2002). La maîtrise de la taille des gouttes va également permettre un meilleur contrôle de la taille des agglomérats (Nienow, 1995 ; Waldie, 1991). Il a effectivement été montré (Waldie, 1991 ; Schaafsma *et al.*, 1998) qu'une goutte tendait à former un agglomérat selon la relation suivante :

$$d_g = d_d^n \quad (1.3)$$

où d_g est le diamètre de l'agglomérat, d_d est le diamètre de la goutte et n est une constante dépendant de la nature du liant et de celle de la poudre mouillée. L'augmentation de la taille des gouttes induit également un élargissement de la distribution de la taille des nuclei, ceci tout spécialement lorsque la nucléation s'effectue par le mécanisme d'immersion (Ceylan et Kelbaliyev, 2001 ; Abberger *et al.*, 2002 ; Vilhelmsen et Schaefer, 2005). La problématique posée par la taille des gouttes est aussi liée au fait qu'elle n'est pas forcément la même en sortie de buse et lors de sa rencontre avec la surface de la poudre. Ceylan et Kelbaliyev (2001) ont en effet montré que les gouttes de grande taille avaient tendance à se rompre et que les gouttes de petite taille présentaient elles une forte propension à la coalescence. Leurs travaux ont permis de mettre en évidence que la taille maximale des gouttes était d'autant plus élevée que le temps de chute (temps entre l'initiation de la pulvérisation et le collage du liquide à la poudre) était court toutes conditions opératoires étant maintenues constantes par ailleurs. Les nombreuses études réalisées sur l'influence de ce paramètre opératoire montrent bien l'enjeu de sa maîtrise pour l'amélioration du contrôle de l'agglomération. Les travaux de Schaafsma *et al.* (2000) ayant permis le développement d'une buse de pulvérisation assurant une distribution monomodale des gouttes est une des voies permettant d'atteindre cet objectif.

- **Influence du débit de liant** : plus celui-ci augmente et plus la vitesse de croissance des agglomérats est élevée (Schaafsma *et al.*, 1999). Il est généralement accepté que l'augmentation du débit d'alimentation en liquide entraîne également une augmentation de la taille des agglomérats. Cependant ceci peut être provoqué par l'augmentation de la taille des gouttes qui accompagne toujours une augmentation du débit.

- **Position de la buse et de l'angle formé** : celle-ci modifie la taille et la forme de la zone de nucléation et donc la dispersion du liant. L'augmentation de la hauteur et de la taille de l'angle va augmenter la surface mouillée ce qui induit la réduction de la tendance des gouttes à coalescer et réduit donc la taille et la distribution de taille des nuclei produits.
- **La force de cisaillement** : la force de cisaillement exercée au sein du malaxeur va avoir une influence sur la structure interne (porosité) mais aussi sur la forme de l'agglomérat. Son augmentation va faciliter la dispersion du liant en augmentant le flux de poudre au travers de la zone de nucléation. Ceci entraîne une diminution de la taille des agglomérats grâce à la diminution de la quantité de liant disponible par volume de poudre (Iveson *et al.*, 2001). L'augmentation de l'intensité de la force de cisaillement va généralement augmenter la consolidation, la cinétique de croissance et la taille maximale des agglomérats, du fait de l'élévation des fréquences de collision (Seo *et al.*, 2005). Il y a cependant une limite à ceci dans la mesure où une trop grande vitesse d'impact peut à terme, entraîner une rupture des agglomérats (Knight *et al.*, 2000).

Dans le cadre plus spécifique du malaxage l'optimisation du procédé de granulation par voie humide repose également sur la maîtrise des étapes de transfert d'échelle et de mise au point du design du système. De nets progrès ont été réalisés au cours de la seconde moitié du 20^{ème} siècle grâce à l'utilisation systématique de l'analyse dimensionnelle qui s'est dans un premier temps focalisée sur des designs très basiques avant de passer à des configurations plus complexes de type planétaire (Delaplace *et al.*, 2004, 2005 et 2007). Castel (1996) a établi une liste des principaux paramètres permettant d'optimiser la conduite d'un mélangeur-granulateur (tableau 1.1).

Tableau 1. 1. Influence des paramètres de conduite du mélangeur-granulateur sur les caractéristiques des agglomérats obtenus, (Castel, 1996)

	Taille des agglomérats	Resserrement granulométrique	Compacité solidité	Sphéricité	Vitesse de granulation	Maîtrise de la granulométrie
Vitesse d'agitation	↘	↗	↗	↗	↗	↗
Température	↗	↘	↗		↘	↗
Taux de liant	↗	↘	↗	↗	↗	↘
Taille des particules	↘	↘	↘	↘	↗	
Notations : les deux propriétés considérées varient : - dans le même sens : ↗ peu ↗ beaucoup - en sens contraire : ↘ peu ↘ beaucoup						

Cette dernière n'est pas exhaustive puisqu'elle néglige par exemple un des rôles clé joué par le design du malaxeur (Laurent, 2005). Néanmoins elle mentionne le taux de liant, dont on sait que la teneur idéale, généralement nécessaire à la production d'agglomérats, est celle précédant la prise en masse du milieu en une pâte (Laurent, 2005), mais également la taille des particules qui est un des paramètres de formulation auxquels nous allons désormais nous intéresser.

1.1.3.3.2. Les paramètres formulation influents

Les paramètres de formulation susceptibles d'avoir un impact sur le procédé d'agglomération par voie humide sont, comme nous allons le voir par la suite, liés à la nature du liant ou à celle du solide :

- **Teneur en liant** : l'augmentation de la teneur en liant est propice à l'accélération du phénomène de consolidation (Tan *et al.*, 2006 ; Iveson *et al.*, 1996) du fait du pouvoir lubrifiant du liquide de granulation permettant un réarrangement des particules dans une configuration plus compacte.

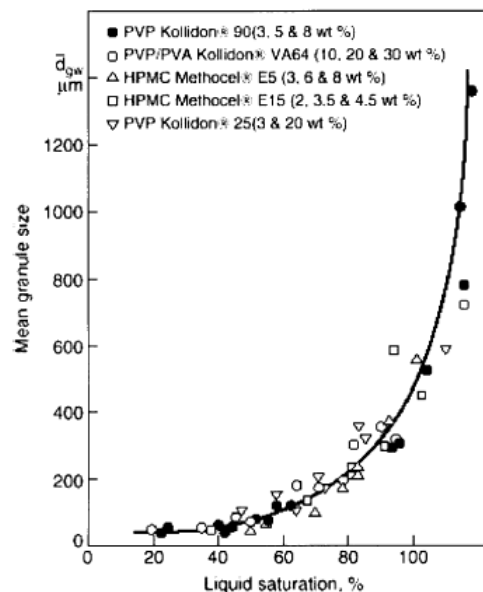


Figure 1. 20. Evolution de la taille moyenne des agglomérats en fonction du degré de saturation des pores pour différents mélanges de poudres et de liants (Ritala *et al.*, 1988)

Au-delà d'un certain seuil, la poursuite du mouillage va néanmoins conduire à une transition mécanique au cours de laquelle les agglomérats deviendront plus déformables. Il s'ensuit

une réduction du coefficient de restitution lors des impacts entre agglomérats et une augmentation de la quantité de liant disponible à leur surface. Ces deux facteurs sont la manifestation du phénomène de coalescence (Kristensen *et al.*, 1985 ; Knight, 1993). Ritala *et al.* (1988) ont montré que c'est la saturation des pores qui est le facteur critique de tous ces phénomènes : l'augmentation de la teneur en liant va entraîner la saturation des pores des agglomérats ce qui permet de passer, sur la carte du régime de croissance, de la zone de nucléation à une des zones de croissance. La figure 1.20 montre en effet que la taille des agglomérats est étroitement liée à la saturation des pores des agglomérats. L'augmentation de la teneur en liant va donc induire une élévation de la saturation du milieu conduisant à une taille finale des agglomérats plus élevée mais également à un élargissement de la répartition granulométrique (Abberger *et al.*, 2002). Leuenberger (1994) a montré que la quantité optimale de liant à ajouter au cours de la granulation humide correspond à la limite inférieure de l'état capillaire défini par Newitt et Conway-Jones (1958) ce qui correspond à un état saturé ou proche de la saturation (Knight *et al.*, 1998).

- **Viscosité du liant** : son augmentation va altérer la distribution du liant au sein du mélangeur, modifier les mécanismes de nucléation et faciliter la coalescence par les dissipations visqueuses (Schaefer et Mathiesen, 1996a ; Hoornaert *et al.*, 1998 ; Iveson *et al.*, 1996 ; Kenningley *et al.*, 1997 ; Fu *et al.*, 2004 ; Realpe et Velázquez, 2007). Ceci va donc conduire à la genèse d'une distribution granulométrique plus étendue, et à une modulation de la vitesse de croissance (Johansen et Schaefer, 2001). Enfin, la viscosité du liant va modifier les mécanismes de rupture qui seront d'autant moins importants que le liant sera visqueux (Kenningley *et al.*, 1997 ; Eliassen *et al.*, 1998 ; van der Dries *et al.*, 2003).

- **Tension superficielle du liant** : la résistance des agglomérats diminue avec la tension superficielle du liant (Iveson et Lister, 1998c ; Iveson *et al.*, 1998 ; Knight, 2001 ; Simons et Pepin, 2004) du fait de sa proportionnalité avec la succion capillaire. Iveson et Litster (1998b) ont également montré que la diminution de la tension superficielle du liant va augmenter la vitesse de consolidation des agglomérats et diminuer le seuil de contrainte dynamique de la formulation modifiant ainsi le phénomène de croissance qui passe du mode par induction à la zone de crumb via le mode de croissance continue (figure 1.8).

- **Taille des particules** : leur diminution ralentit la vitesse de consolidation et de croissance par augmentation de la densité des frictions interparticulaires et par diminution de la taille des pores au travers desquels le liant peut être éjecté (Schaefer *et al.*, 1990b ; Iveson et Litster, 1998b ; Franks et Lange, 1999 ; van der Dries *et al.*, 2003, Iveson et Lister, 1998b ; Iveson et Lister, 1998c ; Schaefer *et al.*, 1990b). Il s'ensuit une modification du phénomène de croissance des agglomérats qui passe de la zone de crumb à la zone de croissance par induction via la zone de croissance continue. Abberger *et al.* (2002) ont observé que l'augmentation de la taille des particules induit une augmentation de la taille des agglomérats suite à l'amélioration de la densification et du phénomène de coalescence. Ces résultats ont été enrichis par d'autres équipes (Tu *et al.*, 2007, Realpe et Velázquez, 2007) qui ont observé que ce phénomène s'inverse en fin d'agglomération. Ceci s'explique par des phénomènes de rupture qui prennent alors le dessus (Johansen et Schaefer, 2001 ; Kenningley *et al.*, 1997).

- **Distribution de taille des particules** : elle va influencer la vitesse de croissance des agglomérats. Une distribution étroite conduira à une vitesse de croissance relativement constante en fonction du temps. A l'inverse, pour des distributions plus étendues, la vitesse de croissance augmente entre les phases de nucléation et de croissance par coalescence pour décroître par la suite (Iveson *et al.*, 2001). Le mode de la distribution va aussi jouer un rôle important sur ce paramètre puisqu'une distribution bimodale va entraîner une croissance en deux temps des agglomérats, d'abord rapide puis plus lente alors que l'inverse a lieu dans le cas d'une distribution unimodale (Realpe et Velázquez, 2007). Le second paramètre sur lequel va jouer la distribution granulométrique est la résistance des agglomérats qui sera d'autant plus prononcée que la distribution granulométrique sera étendue (Johansen et Schaefer, 2001).

Comme nous venons de le voir, nombreux sont les paramètres, relatifs aux produits ou au procédé, susceptibles d'interférer sur la bonne marche de l'agglomération. D'une étude à l'autre, il arrive de plus que leurs effets sur les caractéristiques des agglomérats se contredisent. Ceci est lié à certaines lacunes quant à la description des conditions opératoires. Il s'est donc avéré nécessaire de mettre en place dans le cadre de la maîtrise de ce procédé, des grandeurs adimensionnelles susceptible d'en améliorer la compréhension.

1.1.4 Les outils de maîtrise de l'agglomération par voie humide

1.1.4.1 Maîtrise des conditions opératoires dans la zone de nucléation

Les paramètres de la zone de nucléation ont longtemps souffert d'un manque de précision dans leur description tant et si bien qu'il était difficile de reproduire les essais dans le cadre d'un changement d'équipement ou d'un transfert d'échelle. Tardos *et al.* (1997) et Watano *et al.* (1997), ont été les premiers à standardiser la description de la zone de nucléation en comparant le débit de distribution du liant à la taille de la zone de nucléation et au flux de poudre la traversant. L'augmentation de ces deux derniers paramètres réduit la distribution de taille des agglomérats et améliore l'homogénéité de répartition du liant au sein du milieu. Lister *et al.* (2001) ont, pour leur part, mis au point une grandeur adimensionnelle afin de maîtriser au mieux les conditions opératoires relatives à la zone de mouillage. Il s'agit du flux d'atomisation adimensionné dont l'expression est la suivante :

$$\Psi_a = \frac{3\dot{V}}{2Ad_d} \quad (1.4)$$

où \dot{V} est le débit volumique assuré par la buse de pulvérisation, \dot{A} est le flux de poudre traversant la zone de mouillage et d_d est la taille moyenne des gouttes produite par la buse. C'est un outil permettant d'évaluer à la fois la qualité de la distribution du liquide juste après le mouillage (Knight, 2004) mais aussi la distribution de taille des nuclei puisque la proportion de gouttes formant directement un nucleus est uniquement fonction de Ψ_a (Hapgood *et al.*, 2004). Des valeurs faibles de Ψ_a (<0.1) entraînent une bonne dispersion du liant. Dans ces conditions, une goutte tend à former un nuclei : on est alors dans un régime d'agglomération contrôlé par la goutte qui est un des trois mécanismes de nucléation décrit par Hapgood *et al.* (2003). En fonction du temps de pénétration de la goutte (t_p) et des caractéristiques de la zone de mouillage, trois mécanismes de nucléation vont pouvoir exister : un mécanisme de nucléation contrôlé par la goutte, un mécanisme de nucléation contrôlé par la dispersion mécanique et enfin un régime intermédiaire. Ces trois régimes sont représentés sur la carte du régime de nucléation (figure 1.21) où figure en abscisse le flux d'atomisation adimensionné et en ordonnée le rapport entre t_p et le temps de circulation de la particule (t_c).

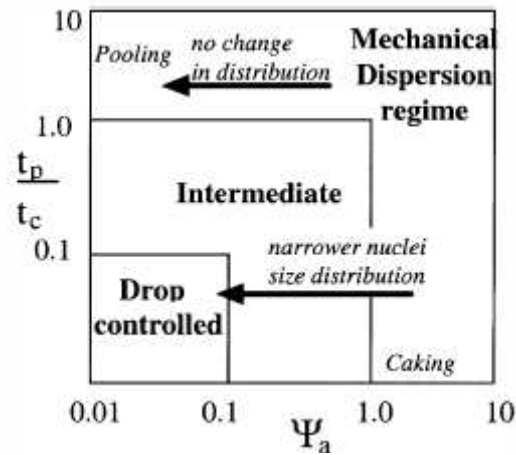


Figure 1. 21. La carte de régime de nucléation, (Hapgood et al., 2003)

Dans le régime contrôlé par la goutte, le liquide pénètre dans le réseau poral généré par les particules de poudre presque instantanément et la distribution de taille des nuclei reflète celle des gouttes. Ces conditions sont réalisées lorsque le flux de poudre à travers la zone de nucléation est élevé (Ax et al., 2008). Dans le régime intermédiaire, plus difficile à contrôler, la dynamique de pénétration de la goutte et les forces de cisaillement générant la dispersion ont une importance égale sur la nucléation. La relation entre la distribution de la taille des gouttes et la distribution de taille des nuclei va disparaître progressivement jusqu'au régime de dispersion mécanique (lorsque $\Psi_a > 1$) où la nucléation et la dispersion du liant interviennent grâce à l'agitation. La méthode choisie pour la distribution du liant n'a alors plus d'effets sur les propriétés des nuclei. La limite principale de cette représentation réside dans le fait que les limites précises entre les différents régimes sont actuellement inconnues. Néanmoins, elle a grandement facilité la compréhension de l'effet des paramètres opératoires sur le processus de nucléation.

Des travaux menés par Wildeboer et al. (2005), ont permis de modéliser la distribution de taille des nuclei dans le régime de nucléation contrôlé par la goutte et dans le régime de transition ainsi que d'étudier l'influence des différents paramètres opératoires sur la variation de la répartition de taille des nuclei. Cette dernière est très dépendante de la valeur prise par le rapport d'aire de nucléation dont l'expression est la suivante :

$$K_a = \frac{a_n}{a_d} \quad (1.5)$$

où a_n et a_d sont respectivement les valeurs projetées des aires des nuclei et des gouttes. La valeur de K_a est dépendante de la nature du liant et de celle de la poudre, ceci montre que, dans le cadre du contrôle de l'opération de nucléation, une grande attention doit être portée à la nature de l'association entre le liant et les particules.

1.1.4.2 Maîtrise de la phase de consolidation

L'étude de cette phase de l'agglomération a permis de développer deux modèles dont la description va faire l'objet de la présente section. Le modèle d'Ouchiyama et Tanaka (1980) prend en considération le fait que les particules sont maintenues par les forces capillaires qui vont activer les forces frictionnelles entre particules du fait de la force normale qui va les rapprocher les unes des autres. Il ne tient néanmoins pas compte des forces visqueuses susceptibles de s'exprimer en dynamique. A l'équilibre, lorsque la compaction est terminée, le système atteint sa porosité minimale :

$$\frac{\varepsilon_{min}}{(1 - \varepsilon_{min})^3} = \frac{I}{K_\varepsilon} \quad (1.6)$$

L'équation précédente prévoit que la vitesse de compaction K_ε et la porosité minimale ε_{min} sont liées : si la vitesse de compaction augmente, alors la porosité minimale doit décroître. Ce résultat est cependant en contradiction avec les résultats expérimentaux d'Iveson et Litster (1998) ayant montré que K_ε et ε_{min} sont des paramètres indépendants.

Le modèle d'Ennis *et al.* (1991) envisage pour sa part l'effet de la viscosité du liant sur la consolidation. Il prédit que la consolidation augmente à chaque collision selon la loi :

$$\frac{\Delta x}{h} = 1 - \exp(-St_v) \quad (1.7)$$

où Δx représente la réduction de l'espace interparticulaire h et St_v est le nombre de Stokes ($St_v = 8\rho u_0 a / 9\mu$ avec ρ , u_0 , a et μ représentant respectivement la densité des particules, la vitesse des collisions, le rayon des particules et la viscosité du liant). Ainsi, l'augmentation de la viscosité du liant et la diminution de la taille des particules va diminuer la vitesse de

consolidation. A l'opposé, l'augmentation de l'énergie des impacts va augmenter la vitesse de consolidation. Ces tendances ont été confirmées expérimentalement.

Si l'on commence à mieux comprendre l'effet des différentes variables sur la consolidation, il n'y a cependant pas de modèle prédictif permettant, dans des conditions opératoires et de formulation imposées, de connaître précisément l'état de consolidation d'un agglomérat. Un tel modèle devrait être capable de prendre en considération les trois forces agissant sur la consolidation : les forces capillaires, visqueuses et frictionnelles. La meilleure connaissance de l'état de consolidation permettra d'envisager la maîtrise de l'étape suivante qu'est la croissance.

1.1.4.3 Maîtrise de la phase de croissance

En fonction des effets des collisions, c'est-à-dire de leurs capacités à générer une déformation permanente ou non, deux modèles semblent faire autorité dans la littérature en ce qui concerne la description de la phase de croissance. Le premier est le modèle d'Ennis *et al.* (1991) et concerne la coalescence d'agglomérats non déformables, le second, le modèle de Liu *et al.* (2000), s'intéresse à la coalescence d'agglomérats déformables.

- *Coalescence d'agglomérats non déformables (Ennis et al., 1991)* : ce modèle est valide lorsque les forces visqueuses sont plus fortes que les forces capillaires et que les impacts sont faibles. La coalescence va avoir lieu si l'énergie cinétique est entièrement consommée lors de l'impact soit par dissipations visqueuses au sein du fluide soit par pertes élastiques dans le solide. Ce modèle prévoit qu'il va y avoir coalescence quand le nombre de Stokes St_v est inférieur à une valeur seuil St_v' donnée par la relation suivante :

$$St_v' = \left(1 + \frac{1}{e}\right) \ln\left(\frac{h}{h_a}\right) \quad (1.8)$$

Dans l'équation 1.8, h , h_a et e représentent respectivement l'épaisseur de la couche de liquide, la hauteur caractéristique des aspérités de surface et le coefficient de restitution. Selon la valeur prise par St_v et St_v' , trois régimes de croissance seront observés : lorsque $St_v \ll St_v'$, toutes les collisions conduisent à une coalescence quelle que soit la taille des agglomérats, il s'agit du régime non-inertiel ; lorsque $St_v \approx St_v'$ on se trouve dans le

régime inertiel et l'aptitude à la coalescence va dépendre de la taille des agglomérats entrant en collision ; enfin quand $St_v \gg St_v'$ le système atteint le coating regime, à ce stade, aucune collision ne conduit à la coalescence. Ce modèle permet de prédire la taille maximale des agglomérats susceptibles de coalescer, il n'informe cependant pas sur la cinétique de consolidation qui va être fonction de la fréquence des collisions entre agglomérats.

- *Coalescence d'agglomérat déformables (Liu et al., 2000)* : dans ce modèle, la coalescence a lieu lorsque l'énergie cinétique de l'impact est consommée par dissipation visqueuse dans le liquide et déformation plastique dans l'agglomérat. Il définit les conditions permettant l'apparition de deux types de coalescence : type I et II (Iveson et al., 2001). La coalescence de type I intervient lorsque les agglomérats coalescent suite aux dissipations visqueuses intervenant dans la couche de fluide avant que les deux phases solides des agglomérats ne se touchent, la coalescence de type II intervient, pour sa part, lorsque les agglomérats vont ralentir puis s'arrêter après que leurs surfaces soient entrées en contact. La figure 1.22 définit les conditions pour lesquelles se manifestent ces différents types de coalescence.

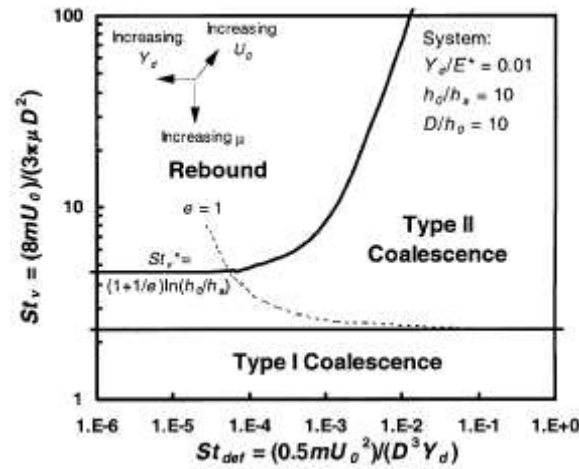


Figure 1. 22. Représentation graphique des zones pour lesquelles intervient une coalescence de type I, II ou un rebond, Liu et al. (2000)

L'axe des abscisses fait figurer le nombre de Stokes relatif à la déformation (St_{def}). Il s'agit du rapport entre l'énergie cinétique liée à l'impact et la déformation plastique générée au sein de l'agglomérat. Son expression est donnée par la formule suivante :

$$St_{def} = \frac{\tilde{m}u_0^2}{2\tilde{D}^3Y_D} \quad (1.9)$$

où \tilde{D} et \tilde{m} représentent les moyennes harmoniques des diamètres et des masses, u_0 représente la vitesse des collisions et Y_D le seuil de déformation plastique. Sur l'axe des ordonnées figure le nombre de Stokes relatif aux dissipations visqueuses. Pour des faibles valeurs de St_{def} , l'aptitude à coalescer dépend uniquement de la valeur de St_v' , comme dans le cadre du modèle d'Ennis *et al.* (1991) décrit précédemment et les déformations sont totalement élastiques. Quand St_{def} augmente, une déformation permanente des agglomérats intervient et la coalescence est facilitée de deux manières : (i) par la dissipation d'une partie de l'énergie de l'impact et (ii) par la genèse d'une surface plane entre les deux agglomérats créant une plus grande dissipation visqueuse au cours du rebond. Cette description permet de prendre en compte le fait que lorsque la déformation plastique est suffisante, l'augmentation de la vitesse des impacts peut augmenter l'aptitude à la coalescence en déplaçant le système de la zone de rebond à la zone de coalescence. Bien que ce modèle représente une avancée par rapport à celui d'Ennis *et al.* (1991), il souffre des mêmes limitations à savoir qu'il néglige les forces capillaires.

Les modèles de croissance permettent de prédire la taille maximale accessible aux agglomérats en fin de procédé et l'effet des différentes variables sur leur croissance. Cependant, aucun d'entre eux n'est utilisé industriellement pour contrôler le procédé d'agglomération (Iveson *et al.*, 2001). Ceci est lié à la difficulté de la définition de leurs différents paramètres, tout particulièrement ceux relatifs à la rhéologie des milieux, à la fréquence ainsi qu'à la vitesse des impacts. Bien que les apports théoriques des différents travaux cités précédemment soient majeurs pour l'amélioration de la compréhension des phénomènes, il est nécessaire de mettre en place des modèles plus réalistes et conceptuellement plus simples à manipuler.

1.1.4.4 Maîtrise de la phase de rupture

Il y a très peu d'études portant sur la rupture des agglomérats humides et peu de modèles permettent de prédire les conditions qui lui sont nécessaires. Analogiquement à la démarche employée dans le cadre de l'étude de la croissance des agglomérats, Tardos *et al.* (1997) ont défini un nombre de Stokes lié à la déformation au dessus duquel la rupture va avoir lieu. Cette approche, permettant de prédire la taille maximale au dessus de laquelle l'agglomérat va

se rompre, montre qu'elle diminue lorsque le cisaillement augmente. Keningley *et al.* (1997) ont mis au point une relation permettant de prédire la rupture ou la persistance d'un agglomérat à la suite d'un impact (équ. 1.9) :

$$\varepsilon_m^2 = \frac{1}{540} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon^2)} \frac{\rho u d_{32}}{\mu} \quad (1.10)$$

où ε_m représente la déformation des agglomérats, ε la porosité, ρ la densité de l'agglomérat, u la vitesse de l'impact, μ la viscosité du liant et d_{32} le diamètre moyen de Sauter. Lorsque $\varepsilon_m > 0.1$, l'agglomérat va se rompre. L'augmentation de la taille des particules et la diminution de la viscosité génèrent une augmentation de ε_m et va donc favoriser la rupture des agglomérats. Il est en fait très complexe de prévoir la rupture des agglomérats car cela nécessite la connaissance de nombreuses caractéristiques structurales et opératoires. Néanmoins, l'intérêt de contrôler la rupture des agglomérats humides est un enjeu important puisque cela permettrait de maîtriser encore un peu plus l'étendue de la distribution granulométrique (Tardos *et al.*, 1997 ; Ramaker *et al.*, 1998 ; Knight *et al.*, 2000).

1.1.4.5 Les bilans de population

Dans la modélisation des procédés, les bilans de matière et d'énergie sont des outils essentiels pour décrire les changements intervenant au cours d'une réaction chimique ou physique. Dans le cadre des procédés particuliers, un autre type de bilan est nécessaire pour décrire l'évolution des paramètres de la population de particule au cours de l'opération : ce sont les bilans de population. Actuellement, ce sont les outils les plus fréquemment utilisés pour décrire et contrôler une large gamme de phénomènes comme par exemple, la floculation, la cristallisation, la polymérisation et donc la granulation (Verkoeijen *et al.*, 2002). Cette méthodologie purement mécanistique présente moins d'intérêt dans le cadre de notre sujet, néanmoins, le succès dont elle bénéficie, si l'on en juge par le grand nombre de publications qui y font référence, justifie un court développement au sein de cette section afin de donner les clefs de sa compréhension. Pour plus de précision, nous renvoyons le lecteur à un travail de synthèse sur ce sujet effectué par Cameron *et al.* (2005).

Dans le procédé de granulation humide, les bilans de population, constituant une équation de continuité, expriment les changements de la distribution de taille des particules au cours du temps. Ils permettent d'évaluer comment le nombre de particules (N) d'une taille donnée i va

évoluer au cours de la granulation (Darelius *et al.*, 2005). Une des équations les plus utilisée est celle proposée par Hounslow *et al.* (1988) :

$$\frac{dN_i}{dt} = N_i - 1 \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i+1} \beta_{i-1,j} N_j + \frac{1}{2} \beta_{i-1,i-1} N_{i-1}^2 - N_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \beta_{i,j} N_j - N_i \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{i,j} N_j \quad (1.11)$$

où i et j représentent les tailles des particules entrant en collision. $\beta_{i,j}$ représente la fonction de probabilité pour que la coalescence entre deux agglomérats entrant en collision soit effective. Plusieurs de ces fonctions de probabilité sont disponibles dans la littérature (Cameron *et al.*, 2005) et sont choisis afin que le modèle corrèle au mieux les résultats expérimentaux. Les bilans de population sont des outils permettant de relier les constantes de vitesse du processus d'agglomération (qui sont déterminés par une étude physique fondamentale se tenant à l'échelle microscopique) aux résultats du procédé d'agglomération ayant lieu à une échelle macroscopique. Le fait de décrire le procédé d'agglomération par un modèle de bilan de population permet de réduire les facteurs influents sur la distribution (comme par exemple la taille des particules et la distribution de liant dans les agglomérats) à un seul paramètre. Les variations de ce paramètre permettent d'étudier l'impact d'un changement des conditions opératoires mais permettent également, lorsqu'on connaît son évolution en fonction des variations des principaux paramètres du procédé, d'envisager la prédiction de la distribution de taille des agglomérats pour un ensemble de conditions opératoires fixées (Sanders *et al.*, 2003). Traditionnellement, les bilans de population sont des modèles unidimensionnels au sein desquels la taille est la seule propriété indépendante considérée comme étant susceptible d'évoluer au cours de l'agglomération. Cependant, dans de nombreux cas, cette hypothèse s'avère inexacte. D'autres propriétés (la porosité, la saturation et la composition des agglomérats), qui sont susceptibles de varier au cours du procédé, sont également responsables de la croissance des agglomérats (Verkoeijen *et al.*, 2002). C'est pourquoi se développent, dans le champ spécifique de l'agglomération, des bilans de population multi-dimensionnels (Gantt *et al.*, 2007). Bien que les applications à de tels modèles aient été décrites, les techniques numériques pour les résoudre sont encore en cours de développement. Dans cette optique, l'approche initiée par Verkoeijen *et al.* (2002) qui propose d'étudier l'évolution de la taille au sein des différentes classes en volume et non pas en nombre est une approche permettant de fournir un autre cadre pour résoudre l'équation générale des bilans de population lorsque plusieurs propriétés indépendantes des particules sont à modéliser (Darelius *et al.*, 2006). Cette approche consiste à exprimer l'évolution des propriétés des

agglomérats non plus en nombre mais en fraction volumique. Ceci implique néanmoins que ces propriétés (teneur en liant ou porosité) soient uniformément réparties au sein de l'échantillon (Wildeboer *et al.*, 2005). Une des limitations à l'utilisation des bilans de population réside dans le fait qu'ils impliquent une simplification de la nucléation qui est un phénomène complexe à implémenter : elle est ici modélisée par l'ajout de nuclei de taille spécifique à vitesse constante au cours du processus. Cette vitesse étant un des paramètres de calage du modèle. De plus, ils considèrent la coalescence et la compaction comme les principaux mécanismes responsables du changement de volume des agglomérats (Verkoeijen *et al.*, 2002) et négligent les effets du layering, de la rupture et de l'usure. Enfin, une des hypothèses de départ de cette méthodologie consiste à considérer les agglomérats comme des entités parfaitement sphériques ce qui est loin d'être le cas dans la plupart des applications. Néanmoins, les bilans de population constituent une véritable avancée, si ce n'est dans la compréhension, du moins dans la modélisation du processus d'agglomération.

1.1.5 Conclusion

La littérature de ces dix dernières années est très riche en travaux portant sur l'agglomération. Ils ont permis une nette avancée dans la compréhension et la quantification des mécanismes contrôlant la croissance des agglomérats. Ces recherches sont en voie d'être appliquées au design et aux opérations de transposition d'échelle du procédé d'agglomération. Néanmoins, l'agglomération est encore difficile à contrôler totalement, et le développement industriel passe encore souvent par une phase d'optimisation par « essai et erreur » (Knight, 2004), très consommatrice en temps. Cette problématique provient du fait qu'une grande partie des travaux visant à la maîtrise de l'agglomération ont porté sur une seule des trois phases de la nouvelle description de l'agglomération : le mouillage et la nucléation, la consolidation et la croissance et plus rarement la rupture. Ceylan et Kelbaliyev (2001) ont essayé de développer un modèle global permettant de prévoir la distribution de la taille des agglomérats, néanmoins ces travaux ne semblent pas faire référence certainement à cause d'un formalisme mathématique relativement complexe. Il manque en fait un modèle simple qui unifierait l'approche de l'agglomération en prenant en considération l'ensemble des processus susceptibles de se dérouler et qui apporterait des informations tant sur l'évolution de la taille des agglomérats que sur leur structure interne. Comme le suggère Leuenberger (2001), cet objectif pourrait être réalisé en étudiant l'agglomération au travers du spectre de l'analyse fractale et de la théorie de la percolation.

1.2. LA DENSIFICATION DES MILIEUX GRANULAIRES

La densité apparente d'une poudre agglomérée est un paramètre majeur de la qualité d'un produit. L'étude du procédé d'agglomération a ainsi conduit de nombreux auteurs à s'intéresser à l'évolution de la densité d'un milieu granulaire en fonction de la quantité de liquide ajouté. De nombreuses études ont portées sur des matériaux modèles (billes de verre ou de polystyrène), et, lorsque des milieux réels ont été envisagés (charbon, lactose...), une faible zone de mouillage a le plus souvent été considérée, celle-ci correspondant à la gamme de teneurs en eau permettant la formulation du produit fini. La maîtrise de la densification d'un milieu granulaire, sec ou humide, représente pourtant un véritable enjeu économique et industriel. L'augmentation des coûts de transport et du prix des emballages incitent à la réduction du volume des produits finis par augmentation de la densité des milieux pulvérulents. D'un point de vue de l'optimisation des procédés de fabrication la maîtrise de la porosité du milieu granulaire se révèle également essentielle. Ainsi certaines formules, comme celle du Béton Compacté au Rouleau (BCR), des céramiques ou de certains matériaux composites, ont pour objectif la maximisation de la compacité, l'inverse pouvant être souhaité dans le cas par exemple de l'optimisation de la résistance de comprimés pharmaceutiques (Zuurman *et al.*, 1995).

Ce préambule souligne l'importance à accorder à la compréhension et la maîtrise de la densification des milieux granulaires. Nous allons ici nous intéresser aux études concernant la densification des milieux secs avant d'envisager celles concernant les milieux granulaires humides. Nous aborderons ces derniers en mentionnant successivement les travaux ayant portés sur des milieux modèles (billes de verre monodisperses puis polydisperses) et ceux réalisés sur les milieux réels.

1.2.1 Densification des milieux granulaires secs

Les scientifiques se sont intéressés dès le 17^{ème} siècle à l'agencement des particules solides entre elles. En 1611, la conjecture de Kepler permettait déjà de prédire que l'empilement le plus dense de sphères, obtenu lors de la formation d'un réseau cubique faces centrées, dans un espace euclidien de dimension trois était doté d'une fraction volumique solide égale à 0.7405. Plus récemment, des travaux de Yang *et al.* (2000) ont permis de montrer que la porosité pouvait être reliée à la microstructure du milieu, en particulier au nombre de coordination représentant le nombre moyen de particules directement liées à une

particule référence. La porosité étant une variable significative de la nature de l'empilement, nous listerons les principaux facteurs susceptibles de la faire varier dans un ensemble de particules sèches.

1.2.1.1. Influence de la taille des particules

Les résultats de Guerin (2004) (figure 1.23) montrent que la porosité est dépendante de la taille des particules constitutives du mélange. Que ce soit à la suite d'un empilement vrac non tassé (random loose packing - RLP) ou tassé (random close packing - RCP), une diminution de la taille des particules va entraîner, à partir d'une certaine valeur, l'augmentation de la porosité de l'empilement. Dans le cas de l'alumine, Guerin fixe ce seuil à la valeur de $15\mu\text{m}$. Cependant, on retrouve dans la littérature d'autres valeurs critiques égales à $100\mu\text{m}$ (Yu *et al.*, 2003), $200\mu\text{m}$ (Feng et Yu, 1998) voire même $500\mu\text{m}$ (Yu *et al.*, 1997). En fait tout dépend de la nature du matériau testé et de la valeur prise par la constante de Hamaker à rattacher à l'amplitude des forces de van der Waals.

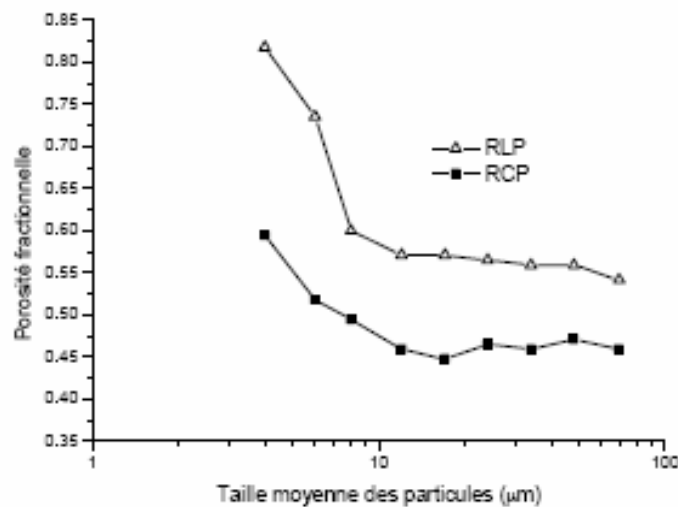


Figure 1. 23. Influence de la taille des particules d'alumine constitutives du mélange sur les valeurs de la porosité pour deux types d'empilements : empilement vrac non tassé et empilement vrac tassé, Guerin (2004)

La relation entre la taille des particules et la porosité a été établie expérimentalement et modélisée, elle serait applicable quelle que soit la forme des particules (Yu *et al.*, 1997) et a été confirmée par simulation numérique (Yang *et al.*, 2000). Ces essais caractérisent la densification de particules monodisperses dont la taille varie, d'un essai à l'autre, de $1\mu\text{m}$ à

1000 μm . La figure 1.24, présente l'évolution du réseau de contact en fonction de la taille des particules le constituant. On peut voir que le réseau établi entre les centres de gravité des particules est d'autant plus connecté que la taille des sphères augmente induisant ainsi une densification d'ensemble, par une augmentation du nombre de coordination. La figure 1.25 montre que ce nombre (au pic de fréquence), passe de 6 à 2 lorsque la taille des particules évolue entre 1000 μm et 1 μm . Dans le cas des particules de 1000 μm , les forces de gravité l'emportant, une particule reposera, en moyenne, sur trois sphères et sera elle-même le soutien de trois autres sphères. Dans le cas des plus petites particules, où les forces de van der Waals sont dominantes, un nombre de coordination égal à 2 décrit une structure en forme de chaîne.

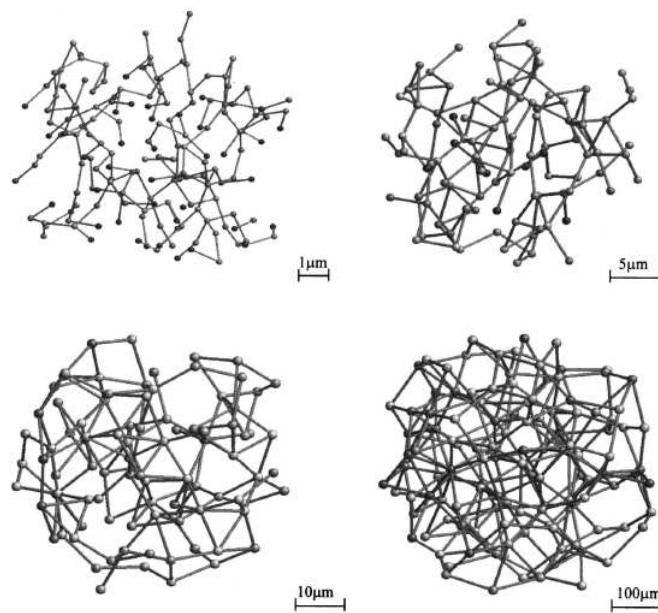


Figure 1. 24. Evolution du réseau de contact entre les centres de gravité des sphères constitutives de l'empilement en fonction de leur taille, (Yang et al., 2000)

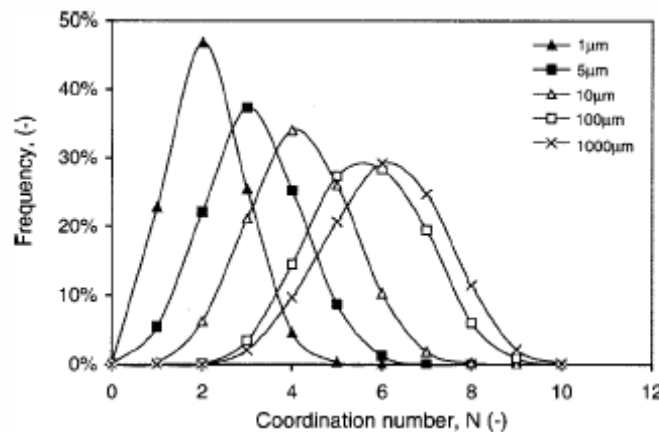


Figure 1. 25. Evolution de la fréquence du nombre de coordination en fonction de la taille des sphères constitutives de l'empilement, (Yang et al., 2000)

Le nombre moyen de coordination va évoluer en fonction de la porosité selon l'allure présentée sur la figure 1.26, Yang *et al.* (2000) propose une relation empirique décrivant cette évolution, son ajustement aux données expérimentales est montré ci-après.

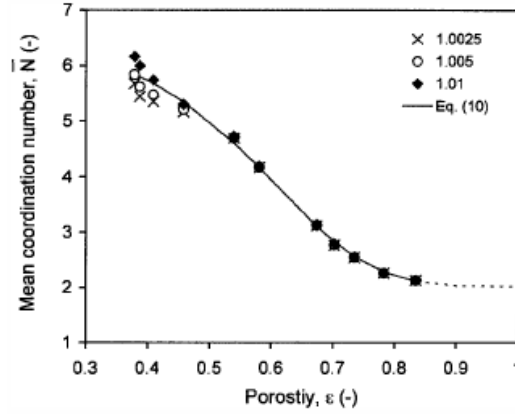


Figure 1. 26. Evolution du nombre de coordinations en fonction de la porosité, (Yang *et al.*, 2000)

La caractéristique probablement la plus importante d'un empilement au sein duquel sont présentes des particules de faible taille est la possibilité de formation d'agglomérats liée à l'expression de forces de type van der Waals. Sous leurs effets, les particules ne se comportent plus de façon individuelle à l'échelle macroscopique. Malgré leur action cohésive par nature, l'augmentation des forces de van der Waals induit une augmentation de la porosité du milieu (figure 1.27) et donc la diminution du nombre de coordination (Yang *et al.*, 2000 ; Yu *et al.*, 2003). La constante de Hamaker, variable d'un produit à l'autre, et entrant dans le calcul des forces de van der Waals explique la dépendance de la valeur du seuil à partir duquel la diminution de taille des particules modifie la porosité du milieu. Yu *et al.* (2003) ont proposé une loi empirique permettant de décrire l'influence des forces de van der Waals sur la porosité :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + (1 - \varepsilon_0) \exp(-mR_F^{-n}) \quad (1.12)$$

Dans l'équation 1.12, ε_0 représente la porosité d'un empilement de particules où la gravité est la force dominante (0.36 ou 0.4 selon que l'empilement soit tassé ou non), R_F est le ratio entre les forces inter-particulaires et les forces gravitaires et m et n sont des paramètres de calage prenant des valeurs différentes selon que ε_0 soit égal à 0,4 ou 0,36. On note d'autre

part que certaines valeurs de porosité peuvent être extrêmement élevées (figure 1.27). Ces dernières ont été obtenues pour des poudres ultrafines.

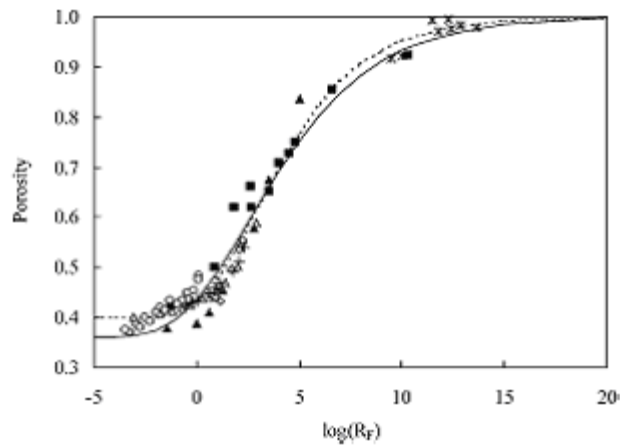


Figure 1. 27. Evolution de la porosité en fonction R_F , (Yu et al., 2003).

1.2.1.2. Influence de la distribution granulométrique

La distribution de taille des particules est un paramètre pouvant influencer la compacité d'un empilement de particules sèches (Guerin, 2004). La figure 1.28a permet de constater que l'augmentation de la distribution granulométrique, et donc de la déviation standard géométrique, induit la formation d'un empilement dont la densité va en grandissant.

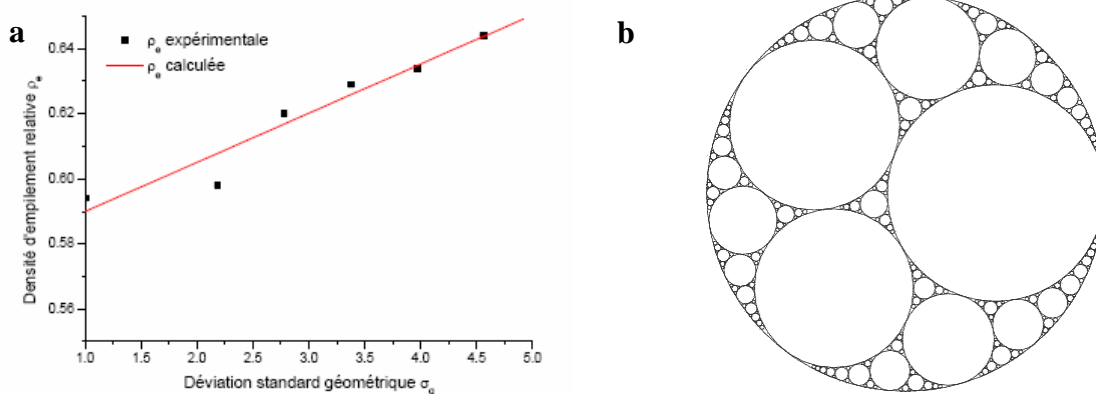


Figure 1. 28. a) Evolution de la densité de l'empilement de particules sèches en fonction de la déviation standard géométrique (Guerin, 2004), b) Empilement d'Apollonios (200 avant JC)

Pour des raisons d'encombrement géométrique, plus la distribution est large et plus les petites particules pourront se loger dans les pores créés entre les plus grosses d'entre elles, ce qui

entraîne une diminution de la porosité. L'empilement maximal est obtenu dans une configuration théorique appelé « empilement apollonien » où tous les pores seront comblés par des particules (figure 1.28b). Une maxime arabe souligne ce phénomène ; sa signification étant à peu près celle-ci : *« tu crois que ton panier est plein lorsque tu l'as rempli avec des oranges. En réalité, il est plein de vides car tu peux encore y mettre des noix, puis des pois chiches et enfin des grains de couscous »*

A partir de la distribution granulométrique d'un ensemble de particules sèches et d'un paramètre nommé compacité virtuelle décrivant chaque classe de grains , Pouliot *et al.* (2001) ont mis au point un modèle analytique permettant la prédiction de la compacité d'un mélange granulaire. Ce dernier s'appelle le Modèle d'Empilement Compressible (MEC). Il permet de passer de l'empilement maximal virtuel, qu'on ne peut en pratique pas atteindre, à la compacité réelle de l'empilement granulaire qui est fonction de l'énergie déployée lors de sa mise en place au travers d'un indice de serrage. Ce modèle est probablement le plus accompli de ceux que l'on peut trouver dans la littérature sur le sujet. Bien qu'initialement dévoué à l'optimisation de la formulation de Bétons Compactés Roulés (BCR), le MEC peut être utilisé pour la formulation d'autres matériaux nécessitant une énergie de compactage élevée (on peut par exemple songer aux comprimés pharmaceutiques). Une autre voie prometteuse, bien que ne faisant pas seulement intervenir la distribution granulométrique des particules, consiste en la modélisation par réseaux de neurones artificiels.

1.2.1.3. Influence de la forme

La sphéricité est le paramètre le plus souvent retenu pour étudier l'influence de la forme des particules sur la porosité du lit. Elle est définie comme étant le rapport entre la surface de la sphère ayant le même volume que la particule étudiée et la surface de cette particule. De manière générale il est accepté que la diminution de la sphéricité induit une augmentation de la porosité (Zou et You, 1996, Guerin, 2004). Celle-ci est liée à une forte probabilité de formation de pontages et à l'augmentation des frictions interparticulaires pour des particules présentant des angularités. La figure 1.29 montre l'influence de la sphéricité sur l'état de densification. De manière générale, la variation de la porosité est contraire à celle de la sphéricité sauf pour les empilements très compacts où l'on observe que la diminution de la sphéricité entraîne une première phase d'abaissement de la porosité. Les résultats montrent aussi que la porosité d'une assemblée de particules est extrêmement dépendante de leur forme réelle. Les courbes relatives aux formes cylindriques (carrés) et disques (cercles) constituent

les deux extrema entre lesquels peuvent évoluer les porosités des autres formes. Ceci montre bien que la connaissance de la sphéricité ne peut pas, à elle seule, permettre la détermination de la porosité.

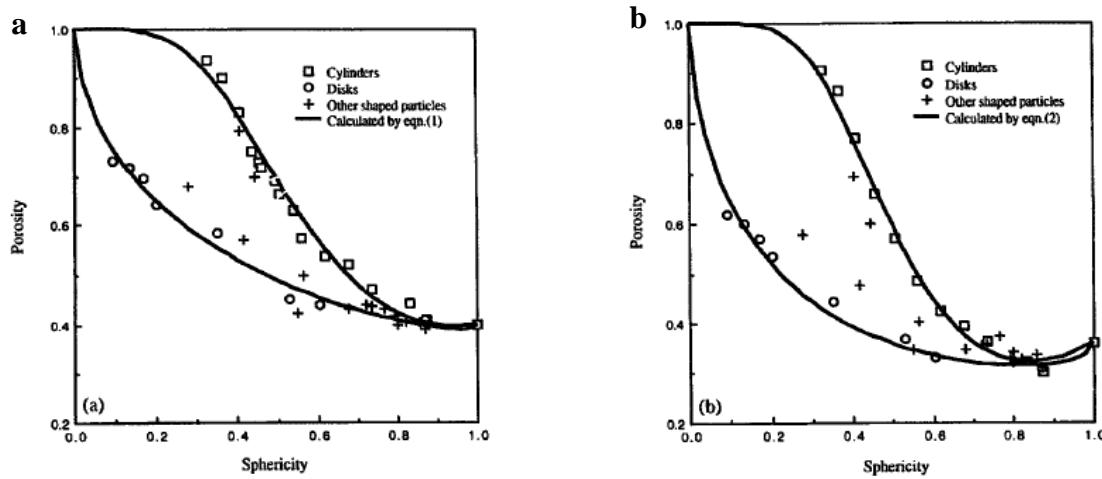


Figure 1. 29. Evolution de la porosité en fonction de la sphéricité pour différentes formes de particules. a) empilement vrac non tassé, b) empilement vrac tassé (Zou et Yu, 1996)

Zou et You (1996) ont également proposé un modèle général permettant de définir, quelle que soit la forme de la particule, la porosité de l'empilement qui lui est associée. Une des limites de son utilisation réside dans le fait que la sphéricité d'une particule est une variable difficilement mesurable. Ceci a conduit les auteurs à proposer une relation empirique entre l'indice d'Hausner et la sphéricité :

$$Hr = 1,478 \times 10^{-0,136\phi} \quad (1.13)$$

L'indice d'Hausner, résultat du rapport entre la densité tassée et la densité non tassée, est facilement accessible, il devient ainsi plus facile d'obtenir une valeur estimée de la sphéricité. D'autres études beaucoup plus théoriques (voir par exemple Donev *et al.*, 2004), se sont proposées de fournir des valeurs de compacité correspondant à l'empilement maximal de particules de forme variées. Concernant l'empilement de cylindres, la compacité peut atteindre 0,91 si l'on optimise le mode d'arrangement ; pour des ellipsoïdes, on peut également dépasser la compacité maximale d'un empilement de sphères avec une valeur légèrement supérieure à 0,77.

1.2.1.4. Influence de l'état de surface

L'augmentation de la friction entre particules, causée par une modification de la forme ou une augmentation de la rugosité de la surface, entraîne la diminution du nombre de coordination et une augmentation de la porosité (Yang *et al.*, 2003). Les forces de frictions, historiquement mises en évidence par Amontons (1699) puis par Coulomb (1781), donnent une stabilité à l'arrangement granulaire au travers de l'angle de friction. Celui-ci est d'autant plus grand que la rugosité du contact est forte (Claudin, 1999). Concernant les milieux granulaires, le critère de Mohr-Coulomb permet de préciser sous quelles conditions un tel milieu au repos est stable ou s'il s'apprête à glisser dans une direction, la stabilité d'un empilement étant fortement influencée par l'état de surface des particules dont on étudie la densification.

1.2.1.5. Conclusion

La densification des empilements secs dépend de quatre propriétés principales des particules : leur taille, leur distribution granulométrique, leur forme et leur état de surface. Tous ces paramètres interagissent pour faire varier la porosité qui est le paramètre macroscopique permettant le mieux de traduire les modifications de la microstructure de l'empilement. Néanmoins, l'évolution texturale d'un empilement granulaire est également dépendante de l'environnement dans lequel il évolue. Des travaux menés par Bocquet *et al.* (1998) ont en effet montré que l'humidité va avoir une influence sur le processus de vieillissement d'un empilement de billes de verre qui se traduit par une augmentation de l'angle d'avalanche au cours du temps. Celui-ci sera d'autant plus prononcé que l'humidité à laquelle est exposé le milieu est élevée ou que le temps d'exposition est prolongé. Cette dépendance entre le taux d'humidité et le phénomène de vieillissement provient du phénomène de condensation, créant des ponts liquides entre les billes de verre qui génèrent une cohésion supplémentaire. Une petite quantité de liquide mouillant peut donc changer de manière très importante les propriétés d'un milieu granulaire. Cette observation a été confirmée par Hornbaker *et al.* (1997) qui ont montré que l'augmentation de l'angle de repos est linéairement corrélée à l'addition de liquide. Nous allons donc étudier, dans le paragraphe suivant, l'influence de la présence de liquide sur l'évolution d'un empilement de particules.

1.2.2 Densification des milieux granulaires humides

1.2.2.1 Cas des sphères monodisperses

L'influence du mouillage sur l'évolution de la porosité d'un lit de billes de verre monodisperses a été étudiée sur des particules dont la taille minimale est supérieure à $250\mu\text{m}$ afin de pouvoir s'affranchir de l'action des forces de van der Waals. Différents auteurs montrent que l'ajout d'un liquide va se traduire en terme de porosité par un phénomène dont l'allure est identique à celle produite par l'augmentation des forces de cohésion à sec (Feng et Yu, 1998, 2000 ; Xu *et al.*, 2004). La figure 1.30 présente, pour différentes tailles de billes, l'évolution de la porosité en fonction de la teneur en eau. Trois régimes sont identifiés :

- *le régime de mouillage* : au cours duquel la porosité croît avec la teneur en eau jusqu'à une valeur maximale (ε_{\max}) à laquelle correspond une teneur en eau critique (M_{cri}). Cette augmentation de porosité correspond à la définition du phénomène de foisonnement, particulièrement connu en géotechnique. Il consiste en l'augmentation du volume vrac d'un matériau pulvérulent suite à un remaniement ou à une augmentation de la teneur en eau. Les auteurs associent ce régime à un état pendulaire de l'eau au sein de la matrice.
- *Le régime de remplissage* : au cours duquel la porosité va rester stable jusqu'à une teneur en eau donnée (M_{max}).
- *Le régime de sédimentation* : à partir duquel le milieu va se densifier sous l'effet de la lubrification des contacts et de la dominance des actions gravitaires.

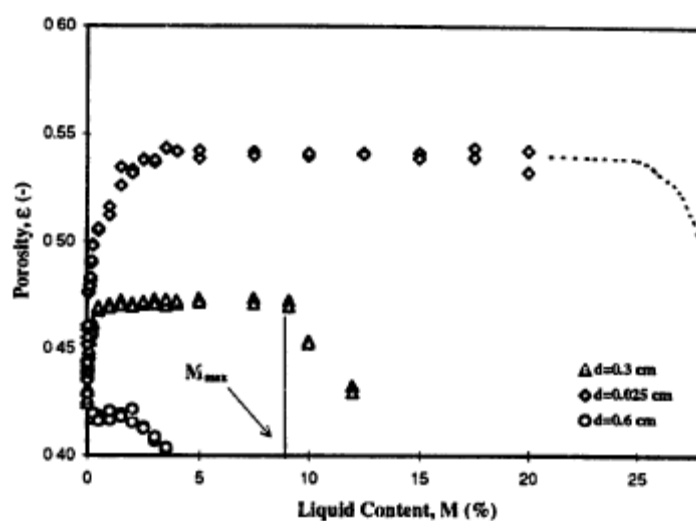


Figure 1. 30. Evolution de la porosité en fonction de la teneur en eau pour un empilement constitué de sphères monodisperses de taille variables (Feng et Yu, 1998)

La taille va influencer l'amplitude et l'étendue des trois régimes : l'augmentation du diamètre des billes de verre induit une diminution de la valeur de la porosité maximale (ε_{max}) et un rapprochement des teneurs en eau de transition M_{cri} et M_{max} . Pour des tailles de billes élevées, ces deux dernières grandeurs seront confondues. Le régime de remplissage n'a alors plus lieu et le régime de sédimentation succède directement au régime de mouillage. A l'issue de ces travaux, Feng et Yu (1998, 2000) ont proposé un modèle (équ. 1.13) permettant de prédire la porosité du milieu (ε) constitué de billes de verres en fonction de la teneur en eau (M) où M_{cri} , M_{max} et ε_{max} sont des paramètres de calage et ε_0 est la porosité initiale du milieu à l'état sec :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_{max} - \varepsilon_0} = \left(\frac{M}{M_{cri}} \right)^{0.423} \left[1 - 0.421 \cdot \ln \left(\frac{M}{M_{cri}} \right) \right] \quad (1.14)$$

Ce modèle permet de représenter correctement les résultats expérimentaux obtenus pour différentes tailles de billes de verre (figure 1.31). On peut également suivre l'évolution de la teneur en eau correspondant au début du régime de sédimentation en fonction de la taille des billes utilisées. Cette évolution de M_{max} , qui ne semble pas aléatoire, n'est cependant pas commentée dans les travaux mentionnés.

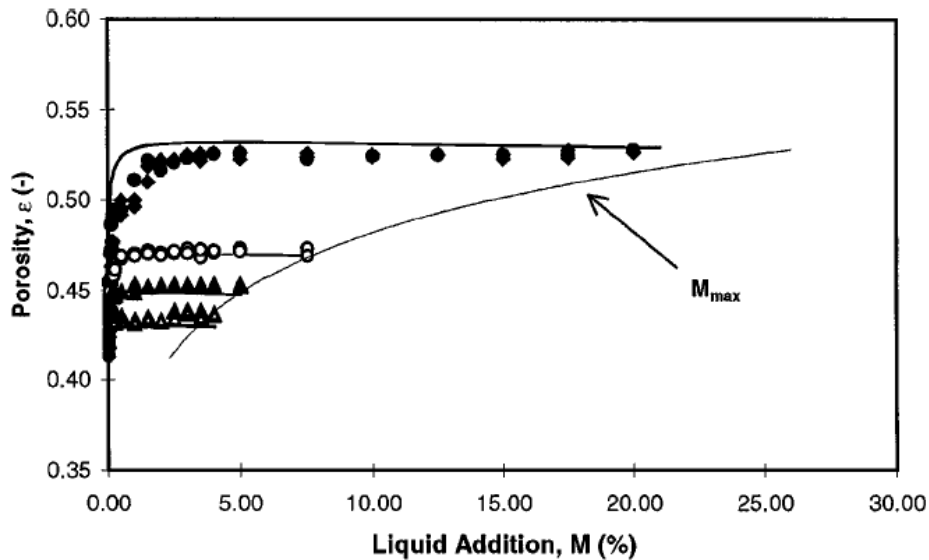


Figure 1. 31. Comparaison entre les valeurs de porosité expérimentales et celles fournies par le modèle (équ. 1.13) pour différentes teneurs en eau, (Feng et Yu, 2000)

Les mêmes auteurs ont testé l'influence de la nature du liquide mouillant sur l'intensité des phénomènes observés. En utilisant successivement l'eau, un mélange eau/éthanol (90/10), et un mélange eau/glycérol (95/5), ils ont pu conclure que l'augmentation de la porosité au cours du régime de mouillage est d'autant plus prononcée que la tension superficielle du liquide augmente. La viscosité du liant et l'angle de contact solide / liquide n'influent pas, pour leur part, sur la valeur de la porosité. Concernant la viscosité, ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où les forces visqueuses sont plus à même de se manifester en régime dynamique et non dans des états d'équilibre statique comme c'est le cas dans ces mesures. Xu *et al.* (2004) ont pour leur part mis en évidence qu'une diminution du ratio entre la densité du solide et celle du liquide conduisait à une augmentation de la porosité atteinte à l'issue du régime de mouillage. Ainsi, l'intensité des forces gravitaires, semblent être le paramètre influençant le plus l'évolution de la densification d'un lit de billes de verre humidifiées.

A partir des valeurs mesurées de la porosité, Feng et Yu (1998) ont proposé de suivre l'évolution de la densité vrac du système en fonction de la teneur en eau (figure 1.32).

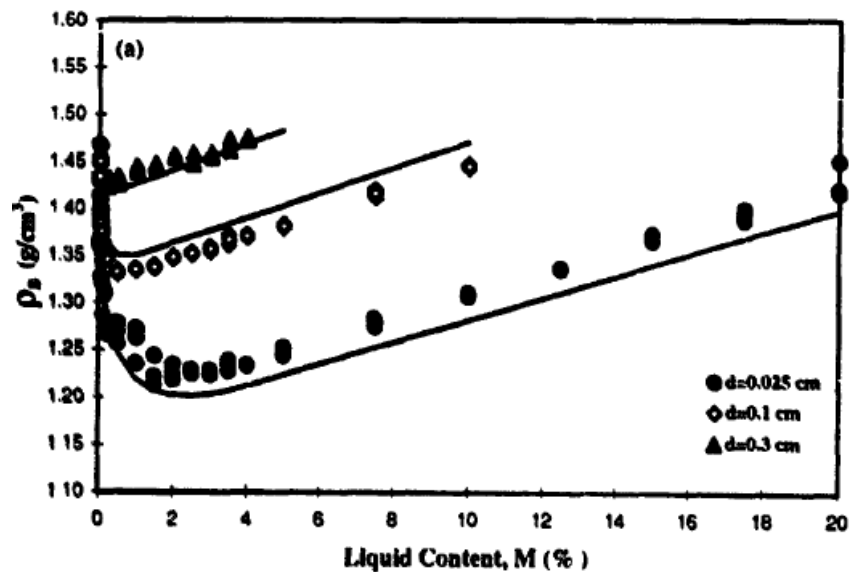


Figure 1. 32. Evolution de la fraction volumique vrac en fonction de la teneur en eau pour un empilement constitué de sphères monodisperses de taille variables (Feng et Yu, 1998).

Naturellement, le phénomène est inversé par rapport à la représentation des deux figures précédentes (figure 1.31 et 1.32). Néanmoins on peut observer qu'à l'issue du régime de mouillage, la densité vrac du système croît linéairement au cours des ajouts d'eau successifs. Ceci est lié à la nature même de la variable mesurée, la masse volumique vrac ρ_B , qui est la somme des masses volumiques solide et liquide. Cette densification continue du milieu n'est

donc que la manifestation du remplissage des pores interparticulaires par la phase liquide. La relation entre la porosité et la teneur en eau, ou entre la fraction volumique vrac et la teneur en eau, peut trouver sa source dans l'évolution de trois facteurs (Feng et Yu, 1998) : la distribution de la taille des agglomérats, leur déformation ainsi que l'expression de forces faisant varier les frictions interparticulaires. Les deux premiers facteurs sont reliés à la formation d'agglomérats, or, dans les travaux mentionnés, les billes de verres sont la plupart du temps trop grosses pour permettre, aux faibles mouillages, l'apparition de telles entités. Ainsi, il est possible de relier le comportement macroscopique observé aux forces interparticulaires à l'échelle microscopique. L'ajout de liquide entraîne la formation de ponts liquides et génère des forces capillaires entre particules. Cette force capillaire, dépendante de la taille des particules (d_p) concernées, de la tension superficielle du liquide (γ) et de l'angle de contact solide/liquide (α) s'exprime de la façon suivante (Debrincat *et al.*, 2008) :

$$F_{cap} = \pi d_p \gamma \cos \alpha \quad (1.15)$$

La genèse de ce type de forces au sein du milieu va promouvoir la création de forces de friction qui vont réduire le mouvement relatif des particules entre elles et ainsi entraîner une augmentation de la porosité. Dans la zone du régime de mouillage, le nombre de particules soumises à ces forces augmente avec la teneur en eau. Après M_{cri} , dans la zone du régime de remplissage, une augmentation de la teneur en eau n'affectera pas plus les forces interparticulaires. Au-delà d'une teneur en eau M_{max} (qui est la teneur en eau maximale pouvant être retenue par le solide), les forces gravitaires l'emportent, le solide sédimente et la porosité diminuera lors des ajouts d'eau ultérieurs. La porosité peut donc être calculée sur la base de la connaissance de la force capillaire moyenne *via* la détermination du nombre de ponts capillaires pour une teneur en eau donnée. Il est alors possible d'établir la relation entre la porosité et la force capillaire générée au sein du milieu par l'ensemble des ménisques formés :

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_0 = 0.0155 R_{F,t}^{0.310} \quad (1.16)$$

Dans cette relation empirique proposée par Feng et Yu (2000), $R_{F,t} = (F_c \times N_c) / F_{gravitaires}$ avec F_c et $F_{gravitaires}$ caractérisant respectivement les forces capillaires et les forces gravitaires.

1.2.2.2 Cas des sphères polydisperses

Zou *et al.* (2003) se sont proposés d'effectuer la même étude que celles de Feng *et al.* (1998, 2000) en faisant varier les tailles des billes au sein d'un même mélange. Les billes de verre ont toutes une taille comprise entre 0.25 et 12 mm afin de s'affranchir d'une manifestation trop prononcée des forces de van der Waals. Différents mélanges sont réalisés dans le but d'obtenir des distributions granulométriques discrètes ou continues.

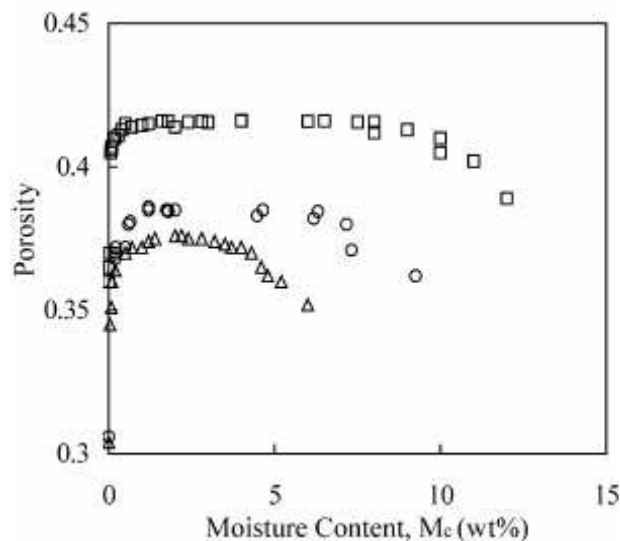


Figure 1. 33. Relation entre la teneur en eau et la porosité pour des mélanges ternaires dont la composition en petites /moyennes /grandes billes de verre diffère. □: 0.17/0.66/0.17, ○: 0.33/0.17/0.50, △: 0.33/0.34/0.33, (Zou *et al.*, 2003)

Pour les distributions granulométriques discrètes (□ et ○) le régime de mouillage est suivi par une phase au cours de laquelle la porosité va rester stable lors de l'ajout d'eau (figure 1.33). On retrouve alors l'allure préalablement mise en évidence sur des ensembles monodisperses. Lorsque la distribution devient continue (△), le régime de remplissage se raccourcit et se poursuit rapidement par une densification correspondant au régime de sédimentation. On constate ainsi que la distribution granulométrique influe grandement sur l'évolution de la porosité du milieu.

Néanmoins, la figure 1.34 montre que l'influence de la distribution de taille sur le phénomène de densification à l'état humide est du même type que celui se produisant lors de l'étude de la densification d'un milieu sec.

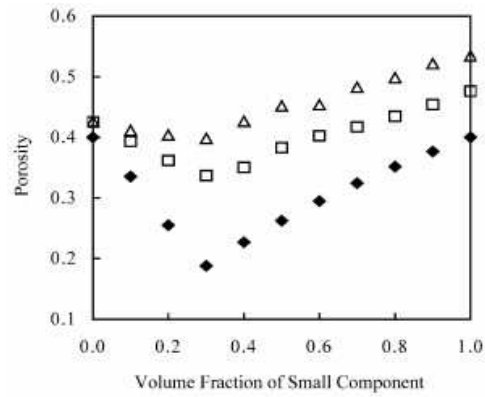


Figure 1. 34. Influence de la fraction en petits éléments sur l'évolution de la porosité pour différentes teneurs en eau (♦ : a sec, □ : teneur en eau de 0.12%, △ : teneur en eau de 4%), (Zou et al., 2003)

L'augmentation de la fraction de petits éléments va dans un premier temps induire une diminution de la porosité avant de produire l'effet inverse à partir d'une teneur voisine de 30% quel que soit le mouillage considéré. On constate que cette influence est de moins en moins marquée au fur et à mesure du mouillage. Le modèle permettant de prévoir l'évolution de la porosité au cours du régime de mouillage dans le cas des billes de verre monodisperses (éq. 1.14) s'applique également convenablement au même régime lorsque des billes de verre polydisperses sont considérées.

Un phénomène, qui ne se manifestait pas dans le cas des populations monodisperses de billes de verre, fait son apparition dans les travaux de Zou et al. (2003). Sous l'action d'un processus de type layering, des agglomérats peuvent se former faisant intervenir des entités de différentes tailles (figure 1.35a et b).

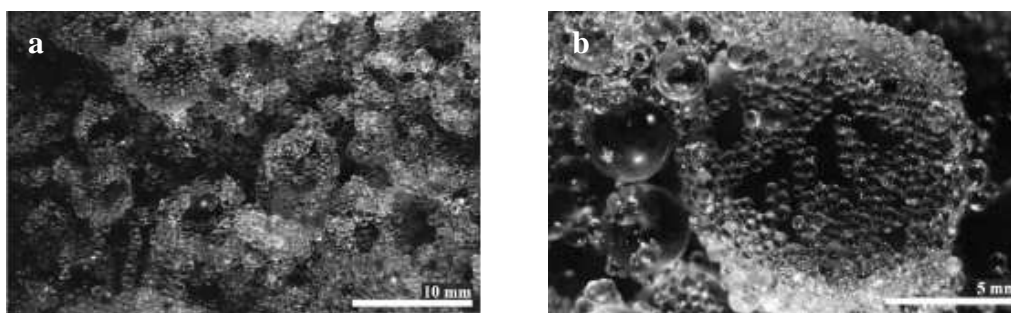


Figure 1. 35. Formation d'agglomérats lors du mouillage à 4% de teneur en eau d'un ensemble de billes de verre polydisperses : a) vue d'ensemble, b) détail d'un agglomérat, Zou et al. (2003)

Leur genèse revêt une importance fondamentale lorsque l'on s'intéresse au cas des milieux réels.

1.2.2.3 Cas des milieux réels

De par la possibilité de formation d'agglomérats, l'étude de la relation entre la densité et la teneur en eau pour des milieux réels nécessite l'identification de deux types de porosité (figure 1.36) : la porosité intra-agglomérat ou la porosité inter-agglomérat.

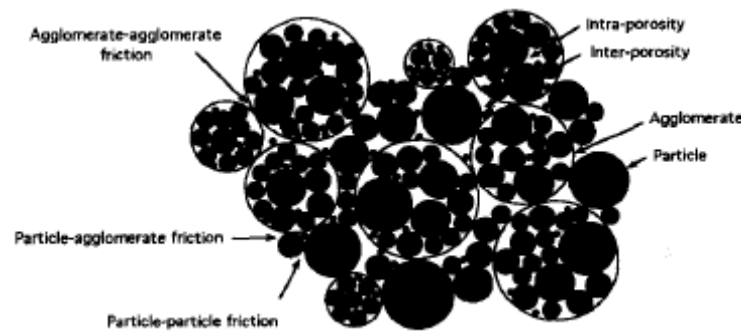


Figure 1. 36. Mise en évidence des concepts de porosité intra-agglomérat et inter-agglomérat, (Yu et al., 1995)

Une étude portant sur l'agglomération du charbon et ses effets sur la densité du lit (Yu et al., 1995) a permis de mettre en évidence qu'une faible quantité de liquide permet la formation d'agrégats lâches au sein desquels les vides interparticulaires sont partiellement remplis par la phase liquide.

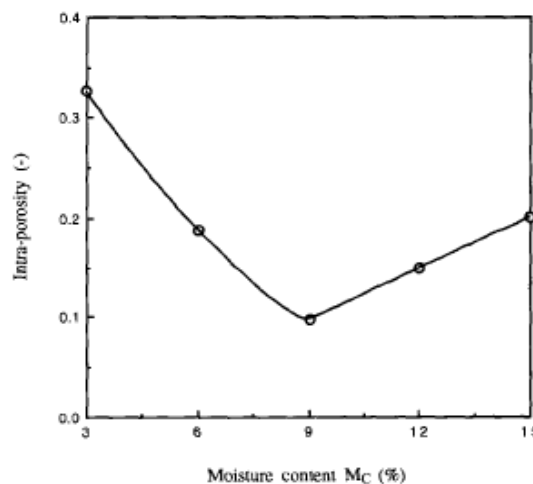


Figure 1. 37. Evolution de la porosité d'agglomérats de charbon en fonction de la teneur en eau, (Yu et al., 1995)

L'évolution de la porosité de ces agglomérats en fonction de la teneur en eau, qualifiée de processus de diagenèse par Štěpánek et Ansari (2005), n'est pas monotone (figure 1.37) : on peut observer une première phase de décroissance de la porosité entre 3% et 9% avant que le phénomène ne s'inverse.

Ces résultats ont été validés par une observation microscopique ayant permis de constater que, sous l'effet de la formation de ménisques capillaires, les particules sont plus proches les unes des autres lorsque la teneur en liant est de 9 % que lorsqu'elle est de 3%. Ils sont néanmoins en désaccord avec d'autres sources bibliographiques (Kristensen, 1996 ; Podczeck, 2003 ; Štěpánek, 2005) montrant que la porosité des agglomérats décroît continuellement (figure 1.38a) ou que leur densité croît continuellement (figure 1.38b) lors de l'ajout de liant.

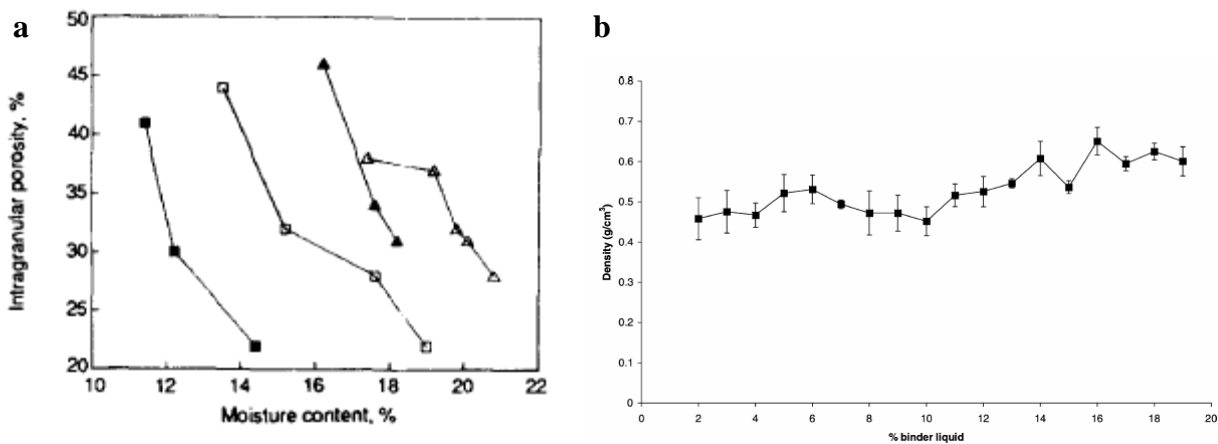


Figure 1. 38. Evolution texturale des agglomérats en fonction de la teneur en liant. a) suivi de la porosité (Kristensen, 1996), b) suivi de la densité (Podczeck, 2003)

Cependant, concernant l'étude de Kristensen (1996) (figure 1.38a), les gammes de teneurs en eau étudiées sont relativement faibles (entre 2 et 5%) et ne permettent pas de certifier l'allure décroissante de la porosité sur l'ensemble du domaine hydrique. Pour ce qui est des mesures de densité réalisées par Podczeck (2003) (figure 1.38b), elles sont réalisées par pycnométrie hélium sur des agglomérats préalablement séchés. Au cours de cette étape de séchage, les agglomérats subissent obligatoirement une phase de retrait au cours de laquelle le départ d'eau va être exactement compensé par une diminution de volume. Ce phénomène, d'autant plus marqué que la teneur en eau des agglomérats augmente, peut être responsable de l'augmentation de la densité des agglomérats. Enfin, et ceci est vrai pour toutes les études préalablement mentionnées, l'évolution de la texture des agglomérats en fonction de leur

teneur en liant n'est donnée qu'à partir d'une teneur en eau significativement supérieure à 0%. Ainsi, il reste toute une gamme, correspondant aux très faibles mouillages, pour laquelle la porosité des agglomérats reste inconnue.

Outre l'influence de la teneur en eau, Knight (2001) souligne que la porosité intra agglomérat dépend également du procédé d'agglomération utilisé. En granulation par voie humide, les valeurs vont de 0.05 à 0.2 selon la méthode choisie. Dans les mélangeurs (fort ou faible cisaillement) et en extrusion, on se situe plutôt dans la zone basse de la fourchette proposée (0.05), alors que les valeurs les plus élevées concernent plutôt les procédés de granulation en Lit d'Air Fluidisés. Dans le cas de mélangeurs / malaxeurs, la vitesse de rotation de la pâle et la charge introduite dans le bol du malaxeur sont également des paramètres susceptibles de faire varier la porosité des agglomérats (Yu *et al.*, 1995).

Si l'on se réfère à l'étude menée par Yu *et al.* (1995), la densité vrac du lit d'agglomérats suit une évolution de densité contraire à celle des agglomérats (figure 1.39a).

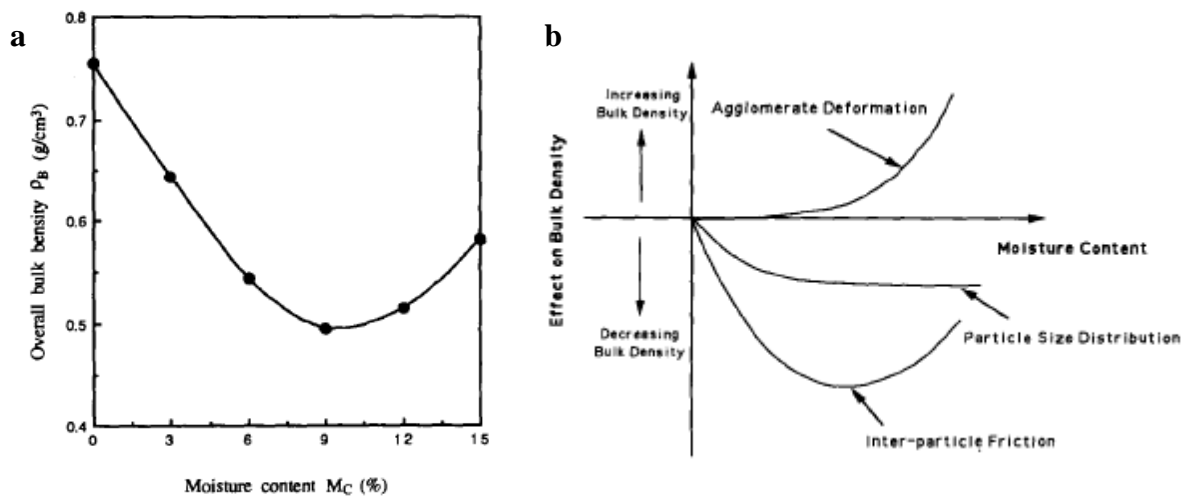


Figure 1. 39. a) évolution de la densité vrac en fonction de la teneur en eau, b) influence de la déformation des agglomérats, de leur distribution de taille et de la friction interparticulaire sur la densité du lit, (Yu *et al.*, 1995)

On constate en effet que la densité du lit va décroître pour atteindre un minimum pour une teneur en eau de 9% correspondant exactement à celle pour laquelle les agglomérats sont le moins poreux. Ces auteurs relient l'évolution de la densité du lit à l'action conjuguée de trois paramètres principaux d'importance croissante (figure 1.39b) :

- la déformation des agglomérats : elle n'intervient que pour des teneurs en eau élevées et conduit toujours à une augmentation de la densité du milieu.

- la distribution de taille des agglomérats : une distribution homogène en terme de taille conduit à la formation d'un lit poreux. Néanmoins, il a été montré précédemment (cas des milieux polydispersés) que, même s'il n'y a pas formation d'agglomérats, et donc pas de changement significatif dans la distribution granulométrique, la densité vrac décroît de façon importante avec l'ajout de liquide.
- Les forces frictionnelles : elles sont données comme étant le facteur prépondérant dans ce phénomène de densification global d'un lit d'agglomérats. Les auteurs ont montré que l'angle de repos, représentatif des forces frictionnelles au sein du lit, va augmenter à une valeur maximale puis décroître lors de l'ajout d'eau. La densification initiale des agglomérats va induire une augmentation des forces frictionnelles entre les agglomérats conduisant à un assemblage lâche.

L'étude précédente ne permet pas d'appréhender l'évolution texturale sur l'ensemble du domaine hydrique du produit considéré. Ce n'est pas le cas des travaux de Podczec *et al.* (2003) qui permettent de constater que la densité du milieu vrac va continuer à augmenter avant de subir une nouvelle phase de décroissance (figure 1.40). Même si une légère diminution de la densité du lit vrac, correspondant au phénomène de foisonnement, est visible entre l'état sec et 5% de teneur en eau, les auteurs ne mentionnent pas cette phase. Leur interprétation consiste à commenter les phénomènes se déroulant entre 5% et 20%.

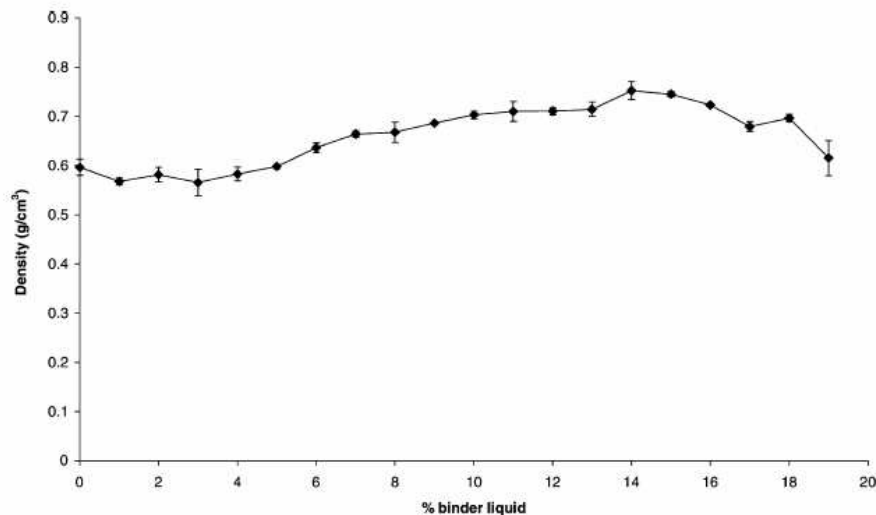


Figure 1. 40. Evolution de la densité vrac en fonction de la teneur en liant, (Podczec, 2003)

Ces résultats, obtenus à l'issue d'essais de cisaillement, sont analysés en terme d'évolution de la cohésion du milieu qui reflète la magnitude des forces inter agglomérats. L'augmentation

de la teneur en eau va dans un premier temps entraîner l'augmentation du nombre de ménisques capillaires générant une traction sur les particules concernées et induisant une densification. Lorsque le nombre de ménisques diminue sous l'effet des mouillages successifs, les forces de disjonction vont s'exprimer et induire, avec l'amélioration de la déformabilité et de la mobilité interparticulaire, une diminution de la densité du milieu. D'autres auteurs (Zuurman *et al.*, 1995) ont pour leur part impliquer les variations de texture des agglomérats dans l'évolution de la compacité du lit au cours du mouillage.

Cette évolution des propriétés du lit est elle aussi dépendante des paramètres opératoires sélectionnés. La courbe en cloche, caractérisant la croissance puis la diminution de la compacité après le franchissement d'un optimum, est bien connue en géotechnique. Elle est généralement obtenue à l'issue d'un essai normalisé : l'essai Proctor. Ce dernier est un essai classique de caractérisation de la compactibilité des géomatériaux (Moussaï *et al.*, 1993 ; Basheer, 2001 ; Alshihabi, 2002). Le compactage est une méthode couramment employée en géotechnique pour améliorer les caractéristiques d'un sol et le rendre apte à accueillir des édifices. La compaction va accroître la densité du sol, améliorer sa résistance, et réduire sa compressibilité et sa perméabilité. L'ultime résultat de ces modifications est l'augmentation de la stabilité et la minimisation des effets causés par des changements volumétriques (le gel, le gonflement, le retrait) en terme de masse volumique ainsi que la maîtrise des écoulements de terrain.

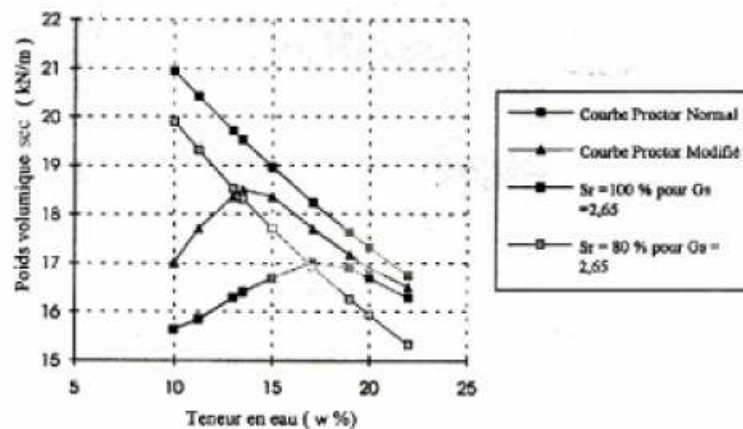


Figure 1. 41. Courbes Proctor normale et modifiée (Alshihabi, 2002)

L'essai Proctor est un essai dynamique qui consiste à compacter un échantillon de sol contenu dans un moule cylindrique sous l'action répétée de la chute d'une masse calibrée. Seule la masse volumique moyenne apparente de l'échantillon est mesurée en fin d'essai. Le résultat

classique de l'essai est une courbe donnant l'évolution de la masse volumique apparente du matériau sec en fonction de la teneur en eau (figure 1.41). La courbe obtenue pour une énergie de compaction égale à 5N.cm/cm^3 est appelée Courbe Proctor Normale et constitue la courbe de référence pour représenter le comportement au compactage des matériaux de remblai. La Courbe Proctor Modifiée, correspondant à une énergie de compaction de 25 N.cm/cm^3 , constitue quant à elle la référence pour évaluer le compactage des matériaux des chaussées. On constate sur cette figure que les deux courbes présentent la même allure : une augmentation de la densité en fonction de la teneur en eau jusqu'à une valeur maximale suivi d'une diminution. Cette courbe est la manifestation de deux effets :

- en dessous de l'optimum, l'augmentation de la teneur en eau améliore l'efficacité du compactage en lubrifiant les contacts entre les particules, et en détruisant les ponts capillaires présentés comme un obstacle à la densification du milieu (Basheer, 2001, Pouliot *et al.*, 2001),
- au-dessus de l'optimum, l'augmentation de la teneur en eau crée une surpression qui tend à écarter les particules les unes des autres et provoque un amortissement de la sollicitation dynamique.

La teneur en eau correspondant à cette densité maximale est appelée teneur en eau optimale. Comme le montre également la figure 1.41, cette teneur en eau optimale correspond à une saturation de 80% à 90%.

Ce processus de densification sous l'effet du mouillage est également exploité industriellement dans le cadre du frittage en phase liquide (Hu et Baker, 1995). Il a effectivement été montré (figure 1.42) qu'une très faible quantité de liquide augmente drastiquement la densification du milieu.

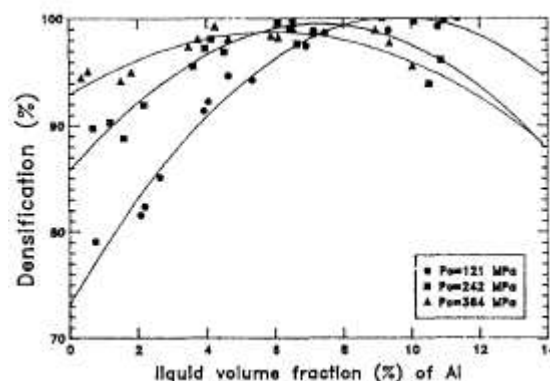


Figure 1. 42. Relation entre la teneur en liant et la densification des compacts dans le cadre du procédé de frittage, (Hu et Baker, 1995)

Les forces capillaires associées au mouillage permettent une compaction rapide réduisant ainsi l'énergie de compactage qu'il est nécessaire d'appliquer. Dans ce cadre là le liquide permet en outre de réduire les frictions interparticulaires et d'engendrer la dissolution des parties rugueuses des particules, améliorant ainsi encore le réarrangement.

1.2.2.4 Conclusion

L'étude des variations texturales liées à l'ajout d'un liant liquide a permis, dans le cadre des essais réalisés sur des billes de verre monodisperses, de mettre en évidence trois régimes successifs : un régime de mouillage (correspondant à un phénomène de foisonnement), un régime de remplissage et enfin un régime de sédimentation. La taille des particules, leur distribution granulométrique mais surtout l'amplitude des forces interparticulaires qu'elles sont susceptibles de développer sont les trois facteurs influençant le plus les régimes successifs. Dans le cadre de billes de verres polydisperses, il a été montré que, sous l'effet d'une distribution de plus en plus continue, le régime de remplissage était susceptible de disparaître. Néanmoins, le phénomène le plus marquant apparaissant dans ce cadre là est la possibilité d'apparition d'agglomérats. Ces derniers jouent un rôle fondamental lorsque l'on s'intéresse aux milieux réels. Il a ainsi été nécessaire d'envisager deux échelles d'observation en distinguant une porosité intra-agglomérat et une porosité inter-agglomérats. L'évolution de la porosité intra-agglomérat au cours du mouillage n'est à l'heure actuelle pas parfaitement maîtrisée et les différentes études mentionnées se contredisent entre elles. Pour ce qui est de l'évolution texturale du milieu vrac, il a été montré qu'elle est dépendante des mêmes paramètres que les ensembles modèles : la distribution de taille des agglomérats, leur possible déformation pour les teneurs en eau les plus élevées et les forces interparticulaires liées à la friction ou à la cohésion issues de la formation des ménisques capillaires. Si la première phase de décroissance de la compacité observable pour les faibles teneurs en eau n'est pas toujours prise en considération, il n'en va pas de même de la phase de densification qui est exploité industriellement dans le procédé de frittage ou de compactage des géomatériaux.

1.3. BIBLIOGRAPHIE

- Abberger, T., Seo, A., Schaefer, T. (2002). The effect of droplet size and powder particle size on the mechanisms of nucleation and growth in fluid bed melt agglomeration. *International Journal of Pharmaceutics*, 249, 185-197.
- Alshihabi, O. (2002). Etude en laboratoire du comportement d'un sol compacté non saturé. Influence des cycle de séchage – humidification. Ph.D. Thesis, Université des Sciences et Technologie de Lille.
- Ax, K., Feise, H., Sochon, R., Hounslow, M., Salman, A. (2008). Influence of liquid binder dispersion on agglomeration in an intensive mixer. *Powder Technology*, 179, 190-194.
- Basheer, I.A. (2001). Empirical Modeling of the compaction curve of cohesive soil. *Can. Geotech. J.*, 38, 29-45.
- Beitzel, H., Charonnat, Y., (2003), Assessment and classification of performance mixers, RILEM TC 150-ECM.
- Bika, D., Gentzler, M., Michaels, J. (2001). Mechanical properties of agglomerates. *Powder technology*, 117, 98-112.
- Bocquet, L., Charlaix, E., Ciliberos, S., Crassous J. (1998). Moisture-induced ageing in granular media and the kinetics of capillary condensation. *Nature*, 396, 735-737.
- Brauman, A., Goodson, M.J., Kraft, M., Mort, P.R. (2007). Modelling and validation of granulation with heterogeneous binder dispersion and chemical reaction. *Chemical Engineering Science*, 62, 4717-4728.
- Bridgwater, J., Broadbent, C.J., Parker, D.J., (1993). Study of the influence of blade speed on the performance of a powder mixer using positron emission particle tracking. *Trans. I. Chem. E. A*, 71, 675-681.
- Broadbent, C.J., Bridgwater, J., Parker, D.J., (1995). The effect of fill level on powder mixer performance using a positron camera. *The Chemical Engineering Journal*, 56, 119-125.
- Cameron, I.T., Wang, F.Y., Immanuel, C.D., Stepanek, F. (2005). Process systems modelling and applications in granulation : a review. *Chemical Engineering Science*, 60, 3723-3750.
- Castel, B. (1996). Mise en forme des solides, Procédés et appareils. *Techniques de l'Ingénieur, traité Opération unitaires*, article J 3 382.
- Ceylan, K., Kelbaliyev, G. (2001). Stochastic modelling of the granule size distribution in the agglomeration processes of powdered materials. *Powder Technology*. 119, 173-180.
- Charonnat, Y., (1999), Fabrication du béton hydraulique. *Techniques de l'Ingénieur*, C 2 225.
- Claudin, P. (1999). Physique des tas de sable. *Les Ulis : EDP Science*.

- Darelius, A., Rasmuson, A., Björn, I.N., Folestad, A. (2005). High shear wet granulation modelling – a mechanistic approach using population balances. *Powder Technology*, 160, 209-218.
- Darelius, A., Brage, H., Rasmuson, A., Björn, I.N., Folestad, S. (2006). A volume-based multi-dimensional population balance approach for modelling high shear granulation. *Chemical Engineering Science*, 61, 2482-2493
- Debrincat, D.P., Solnordal, C.B., Van Deventer, J.S.J. (2008). Characterisation of inter-particle forces within agglomerated metallurgical powders. *Powder Technology*, 182, 388–397.
- Delaplace, G., Bouvier, L., Moreau, A., Guérin, R., Leuliet, J.C., (2004). Determination of mixing time by colorimetric diagnostic – application to a new mixing system. *Experiment in Fluids*, 36, 437-443.
- Delaplace, G., Guérin, R., Leuliet, J.C., (2005). Dimensional analysis for planetary mixer : modified power and Reynolds numbers, *A.I.Ch.E. Journal*, 51, 3094-3100.
- Delaplace, G., Thakur, R.K., Bouvier, L., André, C., Torrez, C., (2007). Dimensional analysis for planetary mixer : Mixing time and Reynolds number, *Chemical Engineering science*, 62, 1442-1447.
- Denesuk, M., Smith, G.L., Zelinski, B.J.J., Kreidl, N.J., Uhlmann, D.R. (1993). Capillary penetration of liquid droplets into porous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 158, 114-120.
- Donev, A., Stillinger, F.H., Chaikin, P.M., torquato, S. (2004). Unusually Dense Crystal Packings of Ellipsoids. *Physical Review Letters*, 92(25), 255506-1-255506-4.
- Duran, J (1997). *Sables, poudres et grains*. Paris : Eyrolles Sciences.
- Eliassen, H., Schaefer, T., Kristensen, H. (1998). Effects of binder rheology on melt agglomeration in a high shear mixer. *International Journal of Pharmaceutics*, 176, 73-83.
- Ennis, B.J., Tardos, G.I., Pfeffer, R. (1991). A microlevel-based characterization of granulation phenomena. *Powder Technology*, 65, 257-272.
- Ennis, B.J., Litster, J.D. (1997). Particle size enlargement. In R. Perry and D. Green (Eds.), *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (7th ed.) (pp. 20-56—20-89). New-York : McGraw-Hill.
- Ennis, B.J. (1997). Unto dust shalt thou return. In Behringer and Jenkins (Eds.), *Powders and Grains* 97 (13-23). Rotterdam : Balkema.
- Feng, C.L., Yu, A.B. (1998). Effect of liquid addition on the packing of mono-sized coarse spheres. *Powder Technology*, 99, 22-28.

- Feng, C.L., Yu, A.B. (2000). Quantification of the relationship between porosity and interparticle forces for the packing of wet uniform spheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 231, 136-142.
- Ferraris, C.F., (2001). Concrete Mixing Methods and Concrete mixers: State of the Art, *J. Res. Natl. Inst. Technol.*, 106, 391-399.
- Forrest, S., Bridgwater, J., Mort, P.R., Litster, J., Parker, D.J., (2003). Flow patterns in granulating systems. *Powder Technology*, 130, 91-96.
- Franks, G.V., Lange, F.F. (1999). Mechanical behaviour of saturated, consolidated, alumina powder compacts : effects of particle size and morphology on the plastic-to-brittle transition. *Colloids and Surfaces A- Physicochemical and engineering aspects*. 146, 5-17.
- Fu, J., Adams, M., Reynolds, G., Salman, A., Hounslow, M. (2004). Impact deformation and rebound of wet granules. *Powder technology*, 140, 248-257.
- Gant, J.A., Palathra T., Gatzke, E.P. (2007). Analysis of the multidimensional behaviour of granulation. *Journal of Materials Processing Technology*. 183,140-147.
- Gluba, T. (2003). The effect of wetting liquid droplet size on the growth of agglomerates during wet drum granulation. *Powder Technology*, 130, 219-224.
- Guerin, V. (2004). Prédiction et compréhension de la densification des poudres commerciales d'alumine et de fer grâce à une approche par réseaux de neurones artificiels. Ph.D. Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- Hapgood, K.P., (2000). Nucleation and binder dispersion in wet granulation. Ph.D. Thesis, University of Queensland.
- Hapgood, K.P., Litster, J.D., Smith, R. (2003). Nucleation Regime Map for Liquid Bound Granules. *AIChE Journal*, 49, 350-360.
- Hapgood, K.P., Litster, J.D., White, E.T., Mort, P.R., Jones, D.G. (2004). Dimensionless spray flux in wet granulation : Monte-Carlo simulations and experimental validation. *Powder Technology*, 141, 20-30.
- Holm, P., Schaefer, T., Kristensen, H.G. (1985). Granulation in high-speed mixers : part V. Power consumption and temperature changes during granulation. *Powder Technology*, 43, 213-223.
- Hoornaert, F., Wauters, P.A.L., Meesters, G.M.H., Pratsinis, S.E., Scarlett, B. (1998). Agglomeration behaviour in a Lödige mixer granulator. *Powder Technology*, 96, 116-128.
- Hornbaker, D.J., Albert, R., Albert, I., Barabasi, A.L., Schiffer, P. (1997). What keeps sandcastles standing ? *Nature*, 387, 765.

- Hounslow, M.J., Ryal, R.Y., Marshall, V.R. (1988). A discretized population balance for nucleation, growth and aggregation. *AIChE Journal*, 34, 1821-1832.
- Hounslow, M.J., Pearson, J., Instone, T. (2001). Tracer studies of high shear granulation : II. Population balance modelling. *AIChE Journal*, 47, 1984-1999.
- Hu, C., Baker, T.N. (1995). A analysis of the capillary force and optimum liquid volume in a transient liquid phase sintering process. *Material Science and Engineering A*, 190, 125-129.
- Iveson, S.M., Litster, J.D., Ennis, B.J. (1996). Fundamental studies of granule consolidation : part I. Effects of binder viscosity and binder content. *Powder technology*, 88, 15-20.
- Iveson, S.M., Litster, J.D. (1998a). Growth regime map for liquid-bound granules. *AIChE Journal*, 44, 1510-1518.
- Iveson, S.M., Litster, J.D. (1998b). Fundamental studies of granule consolidation : Part 2. Quantifying the effects of binder surface tension. *Powder technology*, 99, 243-250.
- Iveson, S.M., Litster, J.D. (1998c). Liquid-bond granule impact deformation and coefficient of restitution. *Powder technology*, 99, 234-242.
- Iveson, S.M., Litster, J.D., Ennis, B. (1998). Fundamental studies of granule consolidation. Part 2. Quantifying the effects of particle and binder properties. *Powder Technology*, 99, 243-250.
- Iveson, S.M., Litster, J.D., Hapgood, K., Ennis, B.J. (2001). Nucleation, growth and breakage phenomena in wet granulation processes : a review. *Powder Technology*. 117, 3-39.
- Johansen, A., Schaefer, T. (2001). Effects of interactions between powder particle size and binder viscosity on agglomerate growth mechanisms in high shear mixer. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 12, 297-309.
- Kendal, K. (1988). Agglomerate strength. *Powder Metallurgy*, 31, 28-31.
- Keningley, S.T., Knight, P.C., Marson, A.D. (1997). An investigation into the effect of binder viscosity on agglomeration behaviour. *Powder Technology*, 91, 95-103.
- Knight, P.C. (1993). An investigation of the kinetics of granulation using a high shear mixer. *Powder technology*, 77, 159-169.
- Knight, P.C., Instone, T., Pearson, J.M.K, Hounslow, M.J. (1998). An investigation into the kinetic of liquid distribution and growth in high shear mixer agglomeration. *Powder technology*, 97, 246-257.
- Knight, P., Johansen, A., Kristensen, H.G., Schaefer, T., Seville, J.P.K. (2000). An investigation of the effects on agglomeration of changing the speed of mechanical mixer. *Powder Technology*, 110, 204-209.

- Knight, P. (2001). Structuring agglomerated products for improved performance. *Powder Technology*. 119, 14-25.
- Knight, P. (2004). Challenges in granulation technology. *Powder Technology*. 140,156-162.
- Kristensen, H.G., Holm, P., Schaefer, T. (1985). Mechanical properties of moist agglomerates in relation to granulation mechanisms : part 2. Effect of particle size distribution. *Powder Technology*. 44, 239-247.
- Kristensen, H.G., Schaefer, T. (1987). Granulation – a review on pharmaceutical wet granulation. *Drug Dev. Ind. Pharm.* 13, 803-872.
- Kristensen, H.G. (1996). Particle agglomeration in high shear mixers. *Powder Technology*. 88, 197-202.
- Laurent, B.F.C., (2005). Structure of powder flow in a planetary mixer during wet mass granulation. *Chemical Engineering Science*, 60, 3805-3816.
- Leuenberger, H. (1994). Moist agglomeration in Pharmaceutical powders. In: Chulia, D., Deleuil, M., Pourcelot, Y. (Eds), *Powder Technology and Pharmaceutical Processes*. Elsevier, Amsterdam, 377-389.
- Leuenberger, H. (2001). New trends in the production of pharmaceutical granules : the classical batch concept and the problem of scale-up. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 52, 279-288.
- Litster, J.D., Hapgood, K.P., Michaels, J.N., Sims, A., Roberts, M., Kamemini, S.K., Hsu, T. (2001). Liquid distribution in wet granulation : dimensionless spray flux. *Powder technology*, 114, 29-32.
- Liu, L.X., , Iveson, S.M., Litster, J.D., Ennis, B.J. (2000). Coalescence of deformable granules in wet granulation processes. *AIChE Journal*. 46, 529-539.
- Mort, P.R., Tardos, G. (1999). Scale up of agglomeration processes using transformations. *Kona*, 17,64-75.
- Moussaï, B., Didier, G., Atlan, Y. (1993). Etude de l'appareillage de compactage statique et de mesure de la perméabilité des sols fins argileux. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 188, 15-22.
- Newitt, D.M., Conway-Jones, J.M. (1958). A contribution to the theory and practice of granulation. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 36, 422-442.
- Nienow, A.W. (1995) Fluidised bed Granulation and coating : applications to materials, agriculture and biotechnology. *Chemical Engineering Communications*, 139, 233-253.
- Ouchiya, N., Tanaka, T. (1980). Stochastic model for compaction of pellets in granulation. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 19, 555-560.

- Podczek, F., Wood, A.V. (2003). The relationship between granule growth mechanism, amount of liquid binder added and properties of the wet powder mass determined using a split bed shear tester. *International Journal of Pharmaceutics*, 257, 57-67.
- Pouliot, N., Sedran, T., de Larrard F., Marchand, F. (2001). Prédiction de la compacité des bétons compactés au rouleau à l'aide d'un modèle d'empilement granulaire. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 233, 23-36.
- Quattro QPM20 - Planetary Mixer [image] (n.d.). Téléchargée le 19 Février 2008, à partir de <http://www.ceonline.co.uk/product.php?id=237>
- Ramaker, J., Albada Jelgersma, M., Vonk, P. Kossen, N. (1998). Scale-down of a high shear pelletisation process : flow profile and growth kinetics. *International Journal of Pharmaceutics*. 166, 89-97.
- Realpe, A., Velázquez, C. (2007). Growth kinetic and mechanism of wet granulation in a labotary-scale high shear mixer : Effect of initial polydispersity of particle size. *Chemical Engineering Science*, doi : 10.1016/j.ces.2007.11.018.
- Reynolds, G.K., Fu, J.S., Cheong, M.J., Hounslow, M.J., Salman, A.D. (2005). Breakage in granulation : A review. *Chemical Engineering Science*. 60, 3969-3992.
- Ritala, M., Holm, P., Schaefer, T., Kristensen, H.G. (1988). Influence of liquid bonding strength on power consumption during granulation in high shear mixer. *Drug development and Industrial Pharmacy*, 14, 1041-1060.
- Rumpf, H. (1962). The strength of granules and agglomerates. In W. Knepper (Ed.), *Agglomeration* (pp.379-418).New-York : Interscience.
- Saleh, K., Vialatte, L., Guigon, P. (2005). Wet granulation in a batch high shear mixer. *Chemical Engineering Science*, 60, 3763-3775.
- Samini, A., Moreno, R., Ghadiri, M. (2004). Analysis of impact damages of agglomerates : effect of impact angle. *Powder technology*, 143-144, 97-109.
- Sanders, C.F.W., Willemse, A.W., Salman, A.D., Hounslow, M.J. (2003). Development of a predictive high-shear granulation model. *Powder Tecgnology*, 138,18-24.
- Sastry, K.V.S., Fuerstenau, D.W. (1973). Mechanisms of agglomerate growth in green pelletization. *Powder technology*, 7, 97-105.
- Schaafma, S.H., Vonk, P., Segers, P., Kossen, N.W.F. (1998). Description of agglomerates growth. *Powder Technology*. 97, 183-190
- Schaafma, S.H., Kossen, N.W.F., Mos, M.T., Blauw, L., Hoffman, A.C. (1999). Effects and control of humidity and particle mixing in fluid-bed granulation. *AIChE Journal*, 45, 1202-1210.

- Schaafma, S.H., Vonk, P., Kossen, N.W.F. (2000). Fluid bed agglomeration with a narrow droplet size distribution. *International Journal of Pharmaceutics*, 193, 175-187.
- Schaefer, T., Holm, P., Kristensen, H.G. (1990a). Wet granulation in laboratory scale high shear mixer. *Pharmazeutische Industrie*, 52, 1147-1153.
- Schaefer, T., Holm, P., Kristensen, H.G. (1990b). Melt granulation in laboratory scale high shear mixer. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 16, 1249-1277.
- Schaefer, T., Mathiesen, C. (1996a). Melt pelletization in a high shear mixer VIII. Effects of binder viscosity. *International Journal of Pharmaceutics*, 139, 125-138.
- Schaefer, T., Mathiesen, C. (1996b). Melt pelletization in a high shear mixer : IX. Effects of binder particle size. *International Journal of Pharmaceutics*, 139, 139-148.
- Schaefer, T. (2001). Growth mechanisms in melt agglomeration in high shear mixers. *Powder Technology*, 117, 68-82.
- Scherington, P., & Oliver, R. (1981). *Granulation*. London : Heyden.
- Schubert, H. (1975). Tensile strength of agglomerates. *Powder technology*, 11, 107-119.
- Scott, A.C., Hounslow, M.J., Instone, T. (2000). Direct evidence of heterogeneity during high shear-granulation. *Powder Technology*, 113, 205-213.
- Seo, A., Holm, P., Schaefer, T. (2002). Effect of droplet size and type of binder on the agglomerate growth mechanisms by melt agglomeration in a fluidised bed. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 16, 95-105.
- Simons, S. Pepin, X. (2004). Hardness of moist agglomerates in relation to interparticle friction, capillary and viscous forces. *Powder technology*, 138, 57-62.
- Smirani, N., Falk, V., Monnier, N., Marchal-Heussler, L. (24 Mai 2007). Distribution du liquide de mouillage dans un procédé de granulation par voie humide. Communication présentée au congrès Science et Technologie des Poudres et Poudres et Matériaux Frittés, Albi, France.
- Štěpánek, F., Ansari, M.A. (2005). Computer simulation of granule microstructure formation. *Chemical Engineering Science*, 60, 4019-4029.
- Subero, J., Ghadiri, M. (2001). Breakage patterns of agglomerates. *Powder technology*, 120, 232-243.
- Tan, H.S., Salman, A.D., Hounslow, M.J. (2006). Kinetic of fluidised bed melt granulation I : The effect of process variables. *Chemical Engineering Science*, 61, 1585-1601.
- Tardos, G.I., Irfan-Khan, M., Mort, P.R. (1997). Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powder. *Powder technology*, 94, 245-258.

- Tu, W.D., Hsiau, S.S., Ingram, A., Seville, J. (2007). The effect of powders size on induction behaviour and binder distribution during high shear melt agglomeration of calcium carbonate. *Powder technology*, xx, xx-xx.
- Van der Dries, K., de Vegt, O., Girard, V., Vromans, H. (2003). Granule breakage phenomena in a high shear mixer : influence of process and formulation variables and consequences on granule homogeneity. *Powder technology*, 133, 228-236.
- Verkoeijen, D., Pouw, G.A., Meesters G.M.H., Scarlett, B. (2002). Population balances for particulate processes – a volume approach. *Chemical Engineering Science*, 57, 2287-2303.
- Versamix [image] (n.d.). Téléchargée le 19 Février 2008, à partir de http://www.salesravenco.com/products_liquid_mixing.php
- Vilhelmsen, T., Schaefer, T. (2005). Agglomerate formation and growth mechanisms during melt agglomeration in a rotary processor. *International Journal of Pharmaceutics*, 304, 152-164.
- Waldie, B. (1991). Growth mechanism and the dependence of the granule size on drop size in fluidised bed granulation. *Chemical Engineering Science*, 46, 2781-2785.
- Wang, F.Y., Ge, X.Y., Balliu, N., Cameron, I.T. (2006). Optimal control and operation of drum granulation processes. *Chemical Engineering Science*, 61, 257-267.
- Watano, S., Sato, Y., Miyanami, K., Murakami, T. (1995). Scale up of agitation fluidized bed granulation. PartI-IV. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 43, 1212-1230.
- Watano, S., Takashima, H., Miyanami, K. (1997). Scale up of agitation fluidized bed granulation : V. Effect of moisture content on scale up characteristics. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 45, 710-714.
- Wauters, P.A.L., van de Water, R., Litster, J.D., Meesters, G.M.H., Scarlett, B. (2002). Growth and compaction behaviour of copper concentrate granules in a rotating drum. *Powder Technology*, 124, 230-237
- Wildeboer, W.J., Litster, J.D., Cameron, I.T. (2005). Modelling nucleation in wet granulation. *Chemical Engineering Science*, 60, 3751-3761.
- Wildeboer, W.J., Koppendraaier, E., Litster, J.D., Howes, T., Meesters, G. (2007). A novel nucleation apparatus for regime separated granulation. *Powder Technology*, 171, 96-105.
- Xu, J.Q., Zou, R.P., Yu, A.B. (2004). Packing structure of cohesive spheres. *Physical review E*, 69, 032301-1-032301-4.
- Yang, R.Y., Zou, R.P., Yu, A.B. (2000). Computer simulation of the packing of fine particles. *Physical Rview E*, 62(3), 3900-3908.

- Yang, R.Y., Zou, R.P., Yu, A.B. (2003). Effect of material properties on the packing of fine particles. *Journal of Applied Physics*, 94, 3025-3033.
- Yu, A.B., Standish, N., Lu, L. (1995). Coal agglomeration and its effect on bulk density. *Powder Technology*, 82, 177-189.
- Yu, A.B., Bridgwater J., Burbidge, A. (1997). On the modelling of the packing of fine particles. *Powder Technology*, 92, 185-194.
- Yu, A.B., Feng, C.L., Zou, R.P., Yang, R.Y. (2003). On the relationship between porosity and interparticles forces. *Powder Technology*, 130, 70-76.
- Zou, R.P., Yu, A.B. (1996). Evaluation of the packing characteristics of mono-sized non-spherical particles. *Powder Technology*, 88, 71-79.
- Zou, R.P., Xu, J.Q., Feng, C.L., Yu, A.B., Johnston, S., Standish, N. (2003). Packing of multi-sized mixtures of wet coarse spheres. *Powder Technology*, 130, 77-83.
- Zuurman, K., Bolhuis, G.K., Vromans, H. (1995). Effect of binder on the relationship between bulk density and compactibility of lactose granulations. *International Journal of pharmaceutics*, 119, 65-69.

Chapitre 2 : éléments de caractérisation hydro- texturale de milieux granulaires humides

L'objectif de cette section est de proposer un cadre descriptif théorique de l'état hydro-textural des milieux granulaires humides qui soit cohérent et suffisamment large pour intégrer les différents champs d'applications portant sur l'utilisation de tels systèmes. Nous nous attacherons à montrer que l'état hydrique et textural d'un mélange poudre-air-liquide peut être représenté sur un diagramme dont la construction constitue la première partie de ce chapitre. Les états hydro-texturaux de trois matières premières pourront ainsi être représentés au sein d'un diagramme sur lequel pourra être reporté les principales caractéristiques hydriques ou mécaniques de chacune d'entre elles. Parmi celles-ci, les limites mécaniques décrites par Atterberg (1911) en science des sols prendront une importance toute particulière pour l'étude de l'évolution texturale des matières premières. Nous verrons en effet qu'elles fournissent des éléments de reconnaissance de certains mécanismes et phénomènes de transition se déroulant au cours d'essais réalisés sur des échantillons compactés des matières premières de l'étude. Les essais en question consisteront en l'étude du phénomène de sorption d'eau et à celle des cycles de drainage et imbibition réalisés sous contrainte. Ils auront pour but de décrire le plus précisément possible l'état de l'eau au sein de la matrice granulaire compactée afin d'enrichir la représentation schématique que constitue le diagramme hydro-textural et le faire tendre le plus possible vers un diagramme d'état des milieux granulaires. Implicitement, l'auteur nourrit le souhait de conditionner le lecteur, et ce dans toute la suite du manuscrit, à associer systématiquement à une teneur en eau, l'état de compacité du milieu.

2.1. CHOIX D'UN SYSTEME DE REPRESENTATION DES ETATS D'UN MILIEU GRANULAIRE HUMIDE

Les milieux granulaires humides sont des matériaux triphasiques constitués de trois phases associées : des particules solides, une phase liquide (aqueuse ou organique) et une phase gazeuse (figure 2.1). Elles peuvent être représentées de façon purement conceptuelle comme trois phases distinctes, la proportion de chacune d'elles étant susceptible d'évoluer au cours de l'humidification progressive du mélange.

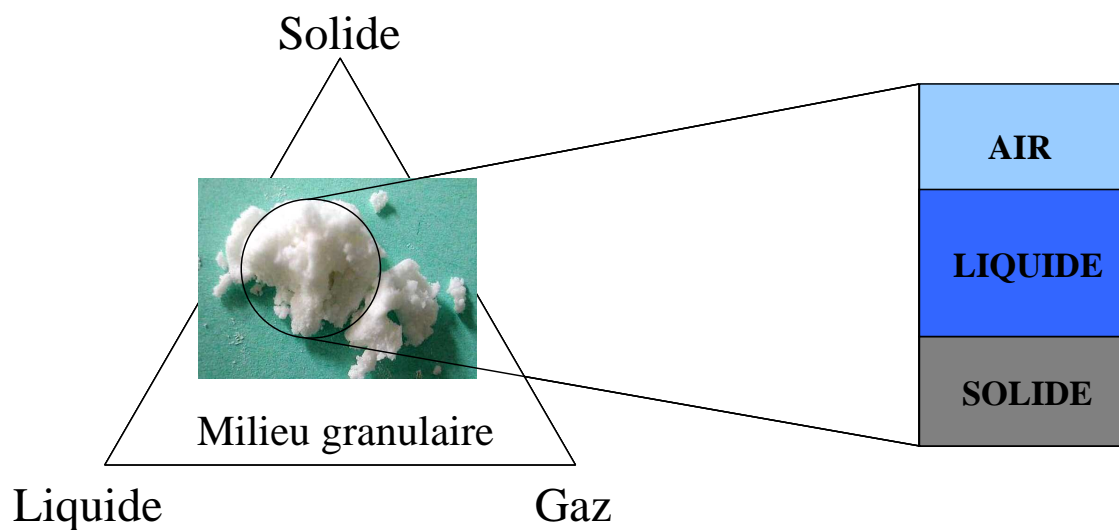


Figure 2. 1. Représentation schématique d'un milieu granulaire humide

En préambule de cette étude, il est nécessaire de définir précisément les différents paramètres permettant de décrire l'état macroscopique d'une poudre humide. Nous utiliserons les variables d'état classiques qui caractérisent les milieux granulaires humides, sous les hypothèses restrictives suivantes :

- (i) les grains constituant la phase solide sont supposés parfaitement insolubles et n'ont pas la possibilité de former un réseau au cours du mouillage (ce qui est par exemple le cas des farines). Les grains sont supposés intrinsèquement indéformables au regard de la déformation de l'ensemble ;
- (ii) la phase liquide est supposée incompressible et assimilée à de l'eau pure ;
- (iii) la phase gazeuse est en équilibre thermodynamique avec la phase liquide (la dissolution d'air et la vaporisation de l'eau sont négligées).

Sous ces hypothèses l'état massique et volumique est donné par trois masses et trois volumes. La variation de volume de l'ensemble, qui est représentative du rapprochement des particules solides, est seulement due à la variation du volume des vides.

A température fixée, lorsque les densités réelles du liquide de mouillage ρ_w^* (éq.2.1) et des particules solides ρ_s^* (éq.2.2) sont connues (avec d_s^* définie comme étant le rapport de ces deux grandeurs cf éq. 2.3) et en négligeant la masse de la phase gazeuse par rapport à celles des deux autres phases ($m_g \ll m_s$ et m_w), trois grandeurs non redondantes permettent de décrire entièrement les aspects extensifs du système. Ces trois grandeurs, accessibles à la mesure, sont : le volume représentatif du milieu granulaire (V), la masse d'eau (m_w) et la masse solide (m_s). Leur connaissance permet de déduire les variables usuellement utilisées en science des milieux poreux : la teneur en eau w (éq. 2.4), la fraction volumique solide Φ (éq. 2.5), la porosité n (éq. 2.6), l'indice des vides e (éq. 2.7) et le degré de saturation S (éq. 2.8).

$$\rho_w^* = \frac{m_w}{V_w} \quad (2.1) \quad \rho_s^* = \frac{m_s}{V_s} \quad (2.2) \quad d_s^* = \frac{\rho_s^*}{\rho_w^*} \quad (2.3)$$

$$w = \frac{m_w}{m_s} \quad (2.4) \quad \Phi = \frac{V_s}{V} = \frac{m_s}{\rho_s^* V} \quad (2.5) \quad n = \frac{V_v}{V} = \frac{V - V_s}{V} = 1 - \Phi \quad (2.6)$$

$$e = \frac{V_v}{V_s} = \frac{V - V_s}{V_s} = \frac{1 - \Phi}{\Phi} \quad (2.7) \quad S = \frac{V_w}{V_v} = \frac{V_w}{V - V_s} \quad (2.8)$$

Dans les équations précédentes, V_s , V_w et V_v représentent respectivement les volumes occupés par les phases solides, liquides et gazeuses.

A l'échelle d'un volume élémentaire représentatif V fixé, deux grandeurs extensives (ou deux ratios de grandeurs extensives) sont nécessaires et suffisantes pour décrire l'évolution des caractéristiques macroscopiques du milieu. Le suivi du couple de variables (Φ, w) permet en effet de connaître l'influence du mouillage sur l'évolution de la fraction volumique du solide soit, en d'autres termes, sur la compacité du milieu. Ainsi, l'état hydro-textural du milieu peut être représenté graphiquement au sein du « diagramme hydro-textural » où figure en abscisse la teneur en eau du milieu et en ordonnées sa fraction volumique solide (figure 2.2). Ce diagramme est borné, dans sa partie supérieure par une courbe, la courbe de saturation, au-delà de laquelle le milieu n'a plus de réalité physique. Cette dernière caractérise en effet la teneur en eau pour laquelle un milieu de compacité donnée va voir ses pores complètement remplis par la phase liquide. Au-delà d'une valeur de saturation égale à 100%, une séparation des différentes phases va avoir lieu. Une équation théorique (éq 2.9) lie la fraction volumique

solide, la teneur en eau et le degré de saturation. Cette relation est définie pour les milieux strictement humides ($0 < S \leq 1$) ; à saturation, w est égal à la teneur en eau w_{sat} et le degré de saturation égal à 1, d'où l'expression de la courbe de saturation (éq. 2.10).

$$\Phi(w, S) = \frac{V_s}{V} = \frac{V_s}{V_s + V_v} = \frac{I}{1 + d_s^* \frac{w}{S}} \quad (2.9)$$

$$\Phi_{sat}(w) = \Phi(w, 1) = \frac{I}{1 + d_s^* w_{sat}} \quad (2.10)$$

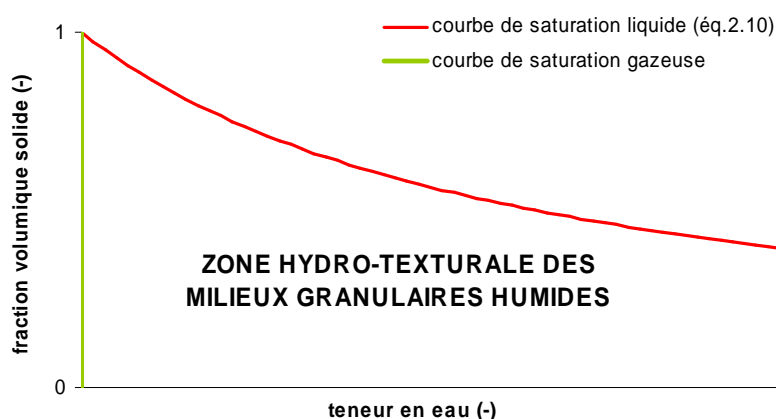


Figure 2. 2. Diagramme hydro-textural

Le diagramme hydro-textural permet une représentation originale des états de milieux granulaires humides. Il assure le suivi des variations texturales d'un milieu dont la teneur en eau va varier soit au cours d'un processus de mouillage (comme c'est le cas dans le cadre de la granulation humide) ou de séchage. Il constitue le cadre principal de cette étude. Notons que l'élément de volume considéré peut être associé à une configuration particulière du mélange : lit de poudre, agglomérats, lit d'agglomérats, morceaux de pâte. Ces éléments possèdent une taille caractéristique et une forme propre. De plus, à l'échelle d'un grand nombre de ces éléments (lit), la taille caractéristique et la forme ne sont pas uniques mais réparties suivant une distribution que l'on qualifiera de morpho-granulométrique. Aussi, la description complète des états massiques et volumiques de milieux granulaires humides nécessite une description conjointe tant hydro-texturale que morpho-granulométrique. La caractérisation morpho-granulométrique fera l'objet d'une section appropriée sitôt qu'elle sera nécessaire.

2.2. MATERIELS ET METHODES

2.2.1. Les matières premières de l'étude

Les trois matières premières décrites dans cette section font l'objet de l'ensemble des travaux présentés au sein de ce manuscrit. Leur choix repose sur le fait qu'elles présentent des caractéristiques intrinsèques compatibles avec les hypothèses de travail et qu'elles sont complémentaires vis-à-vis de la nature et de la distribution de taille, elles sont par ailleurs utilisées dans de nombreuses applications industrielles.

Le **kaolin** (Cooper), matière première minérale, tire son nom de la localité chinoise où un premier gisement a été découvert. C'est une argile blanche, friable et réfractaire. Elle est composée principalement de kaolinite, qui est un silicate d'alumine hydraté (ensemble moléculaire théorique " 2SiO_2 , Al_2O_3 , $2\text{H}_2\text{O}$ "), provenant de l'altération par l'humidité - kaolinisation - des roches à feldspaths et des granits. Ses applications industrielles reposent sur sa blancheur, sa brillance, sa réfractarité, sa faible granularité et la faible viscosité de la suspension qu'elle génère dans l'eau. L'industrie papetière est la plus grande consommatrice de kaolin, vient ensuite celle des céramiques (émaux) puis enfin les industries des peintures, plastiques, caoutchoucs et des ciments (agent de charge). La kaolinite est une structure argileuse où les feuillets s'empilent les uns sur les autres, maintenus entre eux par des liaisons de Van der Waals. Les cristallites qui résultent de cet empilement sont des plaquettes rigides dont l'extension latérale est de quelques centaines de nm et l'épaisseur de quelques dizaines de nm. L'eau, dans laquelle cette matière première est insoluble, ne pénètre pas dans son espace foliaire faisant d'elle une argile non gonflante (Coussy et Fleureau, 2002).

De formule chimique $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le **phosphate de calcium** (Calipharm[®]) se présente sous la forme d'une poudre minérale blanche sans goût ni odeur. C'est un excipient classiquement utilisé dans l'industrie pharmaceutique dans le procédé de granulation humide mais il peut, dans le même secteur industriel, être utilisé directement dans la fabrication de comprimés. On le retrouve également dans l'industrie des céramiques, des plastiques, des compléments alimentaires et même dans le cadre de la chirurgie reconstructrice de la travée osseuse (Bohner, 2005).

La **cellulose microcristalline** (Vivapur 102[®]) est un excipient pharmaceutique organique. C'est une cellulose purifiée et partiellement hydrolysée. Ceci lui confère une structure cristalline et des propriétés de gonflement très réduites. Elle est classiquement utilisée dans le secteur pharmaceutique initialement dans le cadre de la compression directe, mais ses

propriétés particulières en présence d'eau en font un excipient fréquemment retenu en granulation humide. C'est une poudre fine ou granulaire de couleur blanche. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone et le toluène.

2.2.1.1. Analyse granulométrique

La distribution granulométrique en diamètre équivalent-volume est réalisée à l'aide d'un granulomètre laser Malvern Master Sizer (Malvern instrument) pour les trois matières premières.

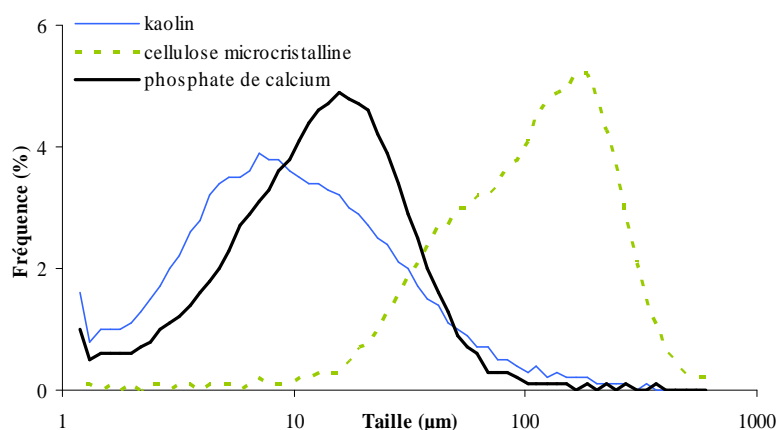


Figure 2. 3. Distributions granulométriques

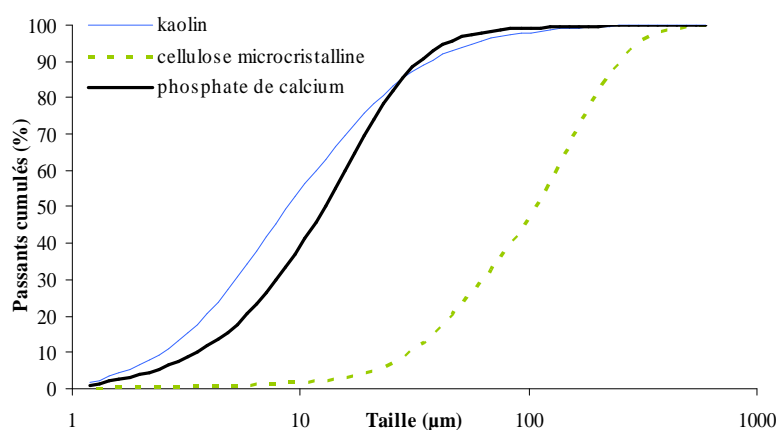


Figure 2. 4. Distributions granulométriques en fréquence cumulée

Les figures 2.3 et 2.4 nous permettent de constater que les distributions sont monomodales et d'allure *quasi* gaussienne. Les paramètres des distributions d_{25} , d_{50} et d_{75} et le paramètre de dispersion retenu (DP) (éq. 2.11) sont présentés au sein du tableau 2.1. Ils représentent

respectivement les diamètres équivalent-volume représentatifs de 25, 50 et 75% en nombre de la population et un critère d'homogénéité de la distribution granulométrique.

$$DP = \frac{d_{75} - d_{25}}{d_{50}} \quad (2.11)$$

Tableau 2. 1. d_{25} , d_{50} , d_{75} , DP pour chacune des matières premières

Produit	$d_{25} (\mu m)$	$d_{50} (\mu m)$	$d_{75} (\mu m)$	DP
kaolin	4,77	9,52	19	1,49
phosphate de calcium	7,08	12,8	21	1,09
Cellulose microcristalline	56,2	112	184	1,14

Les deux matières premières d'origine minérale (kaolin et phosphate de calcium) ont des caractéristiques granulométriques relativement proches avec un diamètre médian voisin de 10 μm . Les particules de cellulose microcristalline ont une taille dix fois supérieure à celle des deux autres produits étudiés. Le paramètre de dispersion, quoique plus élevé dans le cas du kaolin, est du même ordre de grandeur pour les trois produits.

2.2.1.2. Détermination des masses volumiques réelles

La pycnométrie hélium permet, par l'intrusion d'hélium dans la porosité ouverte, de mesurer le volume particulaire (matière + porosité fermée).

Afin de déterminer le volume vrai, des mesures ont été réalisées (pycnomètre hélium Micromeritics 1305) sur des échantillons de quelques grammes de poudre, préalablement porphyrisées afin d'éliminer la porosité fermée. Les résultats ainsi obtenus peuvent être considérés comme représentatifs de la masse volumique réelle ρ_s^* des produits par opposition à la masse volumique particulaire qui inclut la porosité fermée.

Les résultats des masses volumiques réelles sont regroupés au sein du tableau 2.2. Des résultats très proches sont observés pour les deux produits minéraux.

Tableau 2. 2. *Masses volumiques réelles des trois matières premières*

	phosphate de calcium	kaolin	cellulose microcristalline
$\rho_s^* (kg.m^{-3})$	2550	2580	1490

2.2.1.3. Classification des poudres au sein du diagramme de Geldart

Geldart (1973) a proposé une classification empirique des poudres relative à leur comportement vis-à-vis du procédé de fluidisation. Cette description permet de les répartir en quatre classes en fonction de leur taille moyenne et du différentiel de leur masse volumique avec celle de l'air de fluidisation (Castel, 1995) : les poudres fusantes (A), les poudres sableuses (B), les poudres cohésives (C) et les poudres granuleuses (D). Les poudres des groupes A, B et D, quoique présentant des aptitudes différentes à l'égard de ce procédé, ne manifesteront pas d'incapacité à la fluidisation. Même si le processus met en évidence une forte turbulence dans le cas des poudres granuleuses, le réglage de la vitesse de fluidisation permet de mettre le lit en mouvement. Les poudres du groupe A, manifestant un comportement particulièrement fluide au cours du processus de fluidisation et de la vidange, se sont vues attribuées le qualificatif de fusantes. Concernant les poudres du groupe C, elles se caractérisent par leur finesse et les forces de surface interparticulaires y sont du même ordre de grandeur que les forces aérodynamiques de traînée exercées par l'air de fluidisation sur les particules. Ces forces de surface peuvent avoir des origines multiples : attractions moléculaires, électricité statique, eau adsorbée ou adhésivité du produit. Ces poudres sont donc difficiles à fluidiser.

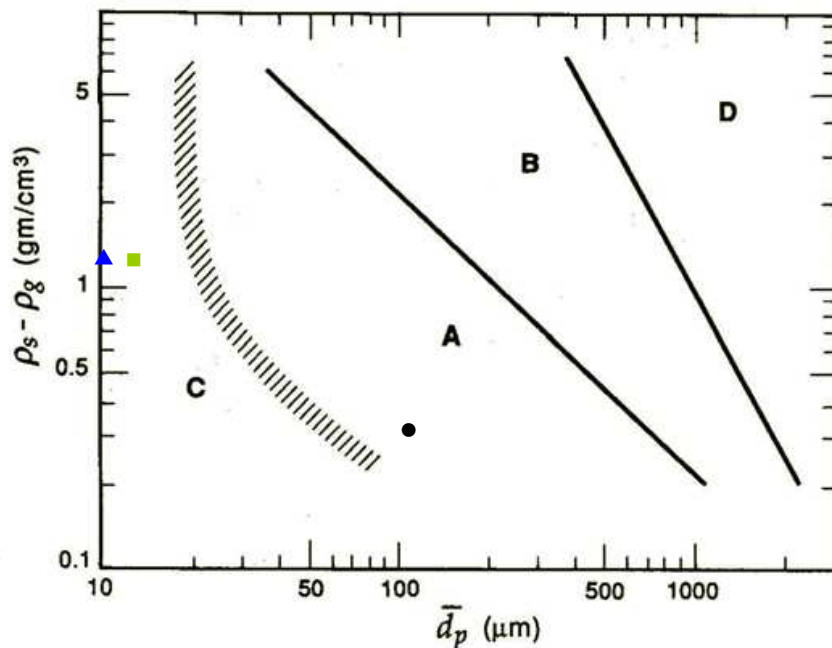


Figure 2.5. Localisation des trois produits au sein du diagramme de Geldart (Kunii et Levenspiel, 1991) : kaolin ▲ ; phosphate de calcium ■ ; cellulose microcristalline ●

Même si l'objectif de notre étude ne consiste pas à fluidiser les matières premières étudiées, nous avons souhaité connaître leur localisation sur le diagramme de Geldart (figure 2.5) qui est devenu un outil de caractérisation des poudres utilisé bien au-delà du domaine de la fluidisation. La masse volumique de l'air humide à 20°C est prise comme étant égale à 1,2 kg.m⁻³. Le kaolin et le phosphate de calcium, dont le diamètre médian et la masse volumique sont proches, sont des poudres cohésives qui vont, du fait de l'expression des forces interparticulaires, présenter des difficultés à l'écoulement. À l'inverse, la cellulose microcristalline fait partie du groupe des poudres fusantes et de ce fait est non cohésive.

2.2.2. Méthodologie expérimentale

2.2.2.1. Détermination des limites d'Atterberg

2.2.2.1.1. Définition et terminologie

Les limites d'Atterberg (1911) sont définies par des teneurs en eau pondérales correspondant aux seuils de changement d'état d'un sol (Mussy & Soutter, 1993). Les normes françaises définissent la limite de liquidité (w_L) comme étant la teneur en eau d'un sol remanié au point de transition entre les états liquides et plastiques (NF P 94-052-1, 1993). La limite de plasticité (w_P) correspond à la teneur en eau d'un sol remanié au point de transition entre les états plastiques et solides (NF P 94-051, 1995). En réalité, une description plus fidèle aux travaux d'Atterberg (1911) situerait la limite de liquidité à la frontière entre le domaine plastique et semi liquide (situé avant la limite de floculation) et la limite de plasticité à la frontière entre le domaine plastique et semi solide (située après la limite de retrait) encore appelé domaine de consistance molle d'Atterberg. Comme le passage d'un état à l'autre s'effectue de manière progressive, ces limites possèdent une valeur essentiellement indicative sur laquelle une erreur de 10% est couramment acceptée (Proust *et al.*, 2004).

La différence entre ces deux valeurs ($w_L - w_P$), nommée indice de plasticité (I_P), définit l'étendue du domaine plastique. Dans ce domaine, la déformation du corps n'est pas spontanée et se produit sous l'action unique d'une contrainte qui doit être supérieure au seuil d'écoulement. L'écoulement s'accompagne d'une déperdition d'énergie par friction interne responsable de son irréversibilité. La plasticité correspond à un état suffisamment humide pour que des films d'eau subsistent entre les particules, jouant un rôle de lubrifiant (Mussy & Soutter, 1993). Leur présence confère au milieu un aspect macroscopique pâteux que l'on

peut distinguer de l'état solide quand l'eau présente est à l'état adsorbée (Delage et Cui, 2000). Ainsi, l' I_P peut être considéré comme la quantité d'eau nécessaire pour faire passer un milieu granulaire de l'état solide à l'état liquide.

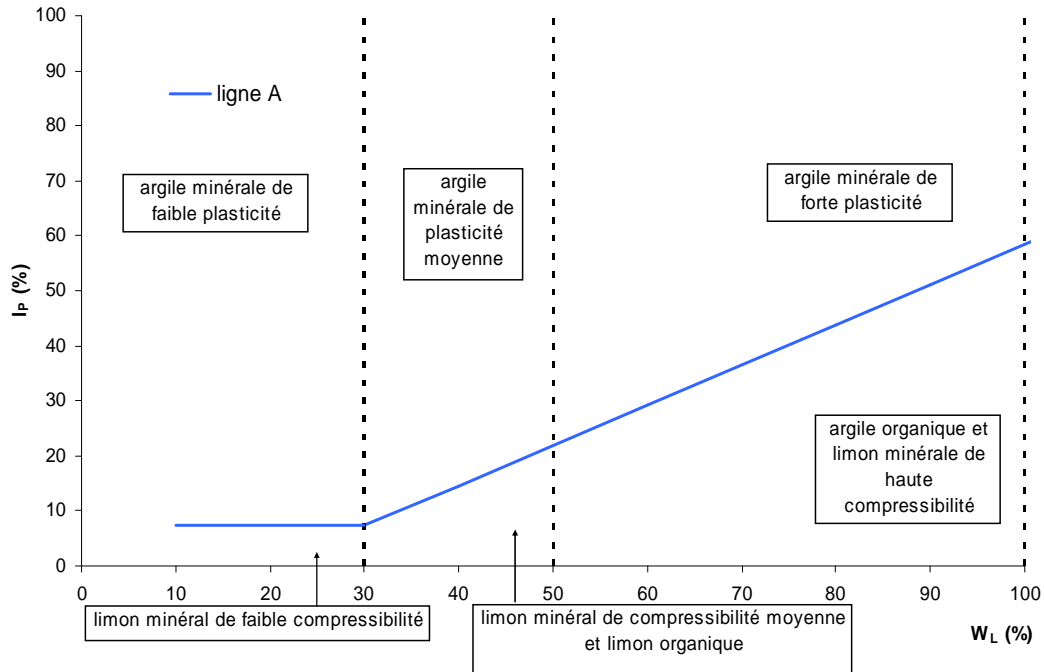


Figure 2. 6. Abaque de Casagrande, (Magnan, 1997)

Pour des sols de même origine, l'indice de plasticité et la limite de liquidité, sont liés par une relation linéaire empirique de la forme générale :

$$I_P = a(w_L - b) \quad (2.12)$$

La droite moyenne (éq. 2.13), appelée ligne A, et dite relation de Casagrande, est tracée sur un graphique représentant $I_P = f(w_L)$ (figure 2.6) qui permet la classification des sols :

$$I_P = 0.73(w_L - 20) \quad (2.13)$$

Plusieurs domaines sont définis de part et d'autre de cette ligne A en fonction de la limite de liquidité des sols, ils permettent de définir leur plasticité et leur compressibilité (Magnan, 1997). Enfin, les limites de liquidité et de plasticité permettent de déterminer par corrélation

linéaire expérimentale la limite de retrait (w_R), qui représente le passage d'un comportement semi solide à un comportement solide, grâce à la relation suivante (Kretschmer, 1996) :

$$w_R = w_P - 0.3(w_L - w_P) \quad (2.14)$$

2.2.2.1.2. Mode de détermination des limites d'Atterberg

La détermination des limites d'Atterberg (1911) repose sur une procédure normalisée. Nous nous sommes basés pour leur détermination sur l'application des normes françaises (NF P 94-051 et NF P 94-052-1). Cependant, d'autres protocoles normalisés sont disponibles. Il a néanmoins été démontré, lors d'une comparaison entre les normes britanniques et suédoises d'une part et entre les normes américaines et allemandes d'autre part (Farrell *et al.* 1997, Mueller *et al.* 2003) que, malgré une légère variabilité dans la nature du protocole, les teneurs en eau correspondant aux limites de consistance sont semblables d'une méthode à l'autre.

La limite de plasticité est déterminée en commençant par former une « boulette » à partir de l'échantillon à tester. Celle-ci doit être mise ensuite sous la forme d'un rouleau, manuellement, selon un mouvement de roulement effectué à cadence régulière sur une plaque lisse. La taille finale du rouleau doit être d'approximativement 10 cm et son diamètre de 3 mm. La limite de plasticité est obtenue lorsqu'un tel rouleau va présenter des fissurations, sa teneur en eau (équ. 2.15) est alors déterminée en prélevant sa partie centrale et en la pesant avant et après passage à l'étuve (105°C pendant 24 heures).

$$w_P = \frac{m_h - m_s}{m_s} \quad (2.15)$$

Dans l'équation 2.15, m_h et m_s représentent respectivement la masse humide et la masse sèche du rouleau pour lesquelles ont été observées l'apparition des fissurations. Malgré son aspect rudimentaire, ce protocole reste en vigueur. Des études ont été menées pour déterminer w_P à l'aide d'un essai pénétrométrique, mais aucune méthode standardisée n'a pu en être déduite.

L'essai de détermination de la limite de liquidité consiste à mesurer, après un temps fixé (5 secondes), l'enfoncement d'un cône sous son poids propre dans un échantillon remanié du produit à tester. L'essai s'effectue à l'aide d'un pénétromètre à cône Controlab (figure 2.7). Il

est équipé d'un cône de pénétration à surface lisse de hauteur minimale 35 mm et d'angle au sommet 30°. Une attention particulière est portée à la propreté du cône de pénétration avant chaque essai car il a été montré (Houlsby, 1982) que ce paramètre pouvait induire des erreurs importantes.

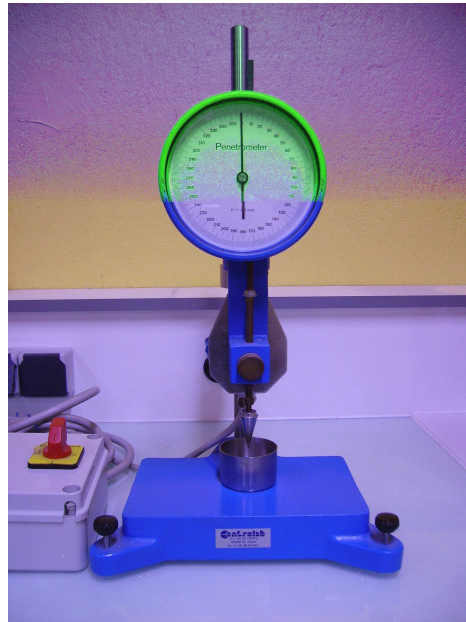


Figure 2. 7. Pénétrömètre à cône Controlab®

L'essai s'effectue sur une pâte homogène saturée et presque fluide. Elle est placée dans un récipient rigide en métal de dimension transversale intérieure supérieure ou égale à 55 mm et de hauteur supérieure ou égale à 35 mm. Après avoir pris soin de ne pas emprisonner de bulles d'air, la pâte est arasée afin d'obtenir une surface plane et lisse. La pointe du cône est alors ajustée au centre et au contact de la surface de l'échantillon. Le cône est alors libéré. A l'issue de 5 secondes, il adopte une nouvelle position qu'il faut noter. Un prélèvement de l'échantillon permet par la suite de mesurer sa teneur en eau qui sera mise en correspondance avec l'enfoncement relevé. L'opération complète est effectuée au moins quatre fois sur la même poudre mais avec une teneur en eau différente pour chaque essai. Les enfoncements du cône doivent encadrer 17 mm et doivent être situés dans l'intervalle 12 mm à 25 mm. L'écart entre deux valeurs consécutives doit être compris entre 2 et 5 mm. La limite de liquidité est la teneur en eau pour laquelle un enfoncement de 17 mm du cône est mesuré. Elle est obtenue à partir de la droite moyenne ajustée sur les couples (enfoncement - teneur en eau) et arrondie au nombre entier le plus proche.

Un autre mode de détermination de la limite de liquidité est décrit dans les normes, il s'agit de la méthode de la boîte de Casagrande. Elle donne des résultats sensiblement similaires à ceux de la méthode pénétrométrique sauf lorsque la limite de liquidité est supérieure à 100%. La valeur donnée par le pénétromètre à cône est alors légèrement inférieure. Cette mesure pénétrométrique n'en demeure pas moins la méthode de référence car elle laisse moins de place au savoir faire et à la subjectivité de l'opérateur. De ce fait, c'est elle que nous utiliserons dans le cadre de cette étude.

2.2.2.2. Détermination des états de l'eau par la méthode des isothermes de sorption

Ces essais ont pour objectif de mettre en évidence des zones caractérisant l'état de l'eau au sein du diagramme hydro-textural. Elles permettront de distinguer l'eau hygroscopique ou l'eau libre capable d'établir des ponts capillaires entre les particules solides comme c'est le cas dans l'état pendulaire décrit par Newit et Conwey Jones (1958). Pour cela, des échantillons de produit de forme cylindrique et de compacité connue vont être mis en contact, au sein d'un banc de sorption, avec des atmosphères d'humidité relative variables. Lorsque l'équilibre, mis en évidence par la stabilisation de la masse de l'échantillon, est atteint, il est alors possible de tracer l'isotherme de sorption relatif à cet essai. La modélisation de ce dernier permet de définir la teneur en eau correspondant à la saturation de la surface spécifique du produit par une monocouche de molécules d'eau (w_{mono}), et celle caractérisant l'entrée dans le domaine pendulaire (w_{pendul}). Le suivi des dimensions de l'échantillon en cours d'essai permet la détermination, par interpolation, des fractions volumiques solides correspondants à ces teneurs en eau particulières. Ainsi, en répétant les essais pour différentes compacités initiales, il devient alors possible d'obtenir des couples (w_{mono}, Φ_{mono}) et ($w_{pendul}, \Phi_{pendul}$) permettant de fixer les limites de ces zones. La durée des essais et le grand nombre de compacités à réaliser, nous ont conduit à nous intéresser à deux des trois matières premières décrites précédemment. En raison de ses caractéristiques morpho-granulométriques qui sont, comme nous l'avons vu, particulièrement proches de celles du kaolin, le phosphate de calcium a été écarté.

2.2.2.2.1. Préparation des échantillons

Les échantillons de forme cylindrique vont être préparés à l'aide d'une cellule de compression dont le diamètre est de 25,4 mm et la hauteur de 190 mm (figure 2.8a). Afin de

pouvoir étudier l'éventuelle influence d'un facteur de forme sur les valeurs des couples (w_{mono} , Φ_{mono}) et (w_{pendul} , Φ_{pendul}), les compacts réalisés présentent un élanement (rapport de la hauteur du compact sur son diamètre) égal à 0.5 ou 1. Cette investigation sur l'élanement des compacts, trouve sa justification dans les travaux de Ruiz (2007) qui a montré que la forme (à travers un paramètre caractéristique : élanement pour les cylindres) influence la valeur finale du retrait mécanique et par conséquent la compacité. Ainsi, le volume initial des compacts sera respectivement égal à 6.09 cm^3 ou 12.18 cm^3 (figure 2.8b).

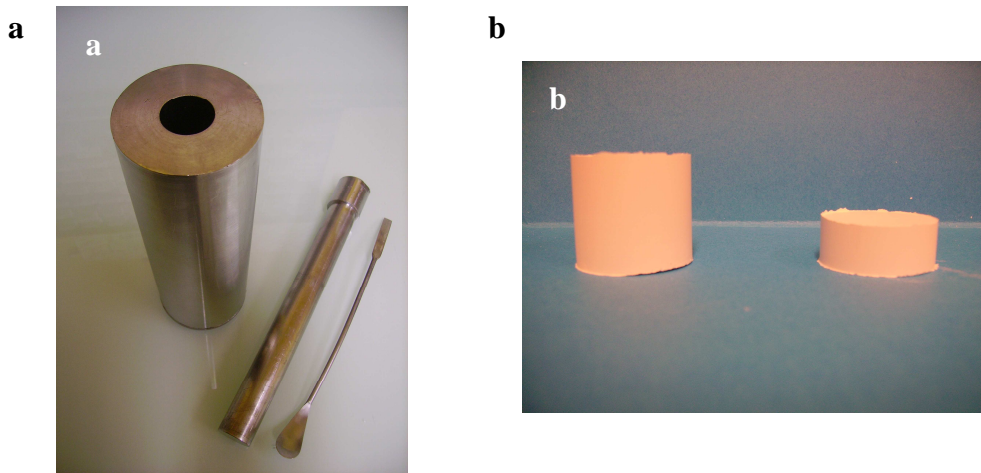


Figure 2. 8. a) cellule de compression, b) compacts d'élanements 1 à gauche et 0.5 à droite

Afin de faciliter leur mise en forme et d'assurer la continuité initiale de la phase liquide, les échantillons, dont la compacité ciblée est préalablement fixée, sont réalisés à des teneurs en eau assurant leur saturation à l'aide de l'équation 2.16. Cette dernière dérive de l'équation 2.10.

$$w_{cible} = \frac{1 - \Phi_{cible}}{d_s^* \Phi_{cible}} \quad (2.16)$$

Les mélanges entre les phases solides et liquides sont réalisés au sein d'un mélangeur planétaire Kenwood Major 1200 muni d'une pâle en K dont la vitesse de rotation autour de l'axe principal est de 70 rpm et la charge en matière sèche est fixée à 200 g. La quantité idoine d'eau est introduite au cours d'une phase de mélange de trois minutes à laquelle succède une phase d'homogénéisation d'également trois minutes. Cette procédure permet l'obtention d'un milieu au sein duquel l'eau est répartie de manière homogène à l'issue des

six minutes. La quantité de mélange humide à introduire au sein de la chambre de compression est dépendante de la fraction volumique solide à atteindre Φ_{cible} , de la teneur en eau à saturation lui correspondant w_{cible} , et de l'élancement recherché dont la valeur influe sur celle du volume V (éq 2.17).

$$m_h = \Phi_{cible} (w_{cible} + 1) \rho_s^* V \quad (2.17)$$

Néanmoins, comme nous le verrons par la suite lorsque nous étudierons l'évolution texturale des compacts en cours de séchage, les équilibres hydriques obtenus en fin d'essai pour les échantillons initialement saturés sont associés à des valeurs de fraction volumique solide relativement élevées et voisines. Afin de pouvoir obtenir des couples (w_{mono} , Φ_{mono}) et (w_{pendul} , Φ_{pendul}) dans la partie inférieure du diagramme hydro-textural (soit pour des faibles valeurs de fraction volumique solide), il est nécessaire d'initier l'étude à partir de compacts dont la fraction volumique solide est faible mais surtout susceptible de ne pas trop augmenter lors de l'essai. Ainsi, certains essais ont été réalisés à partir de compacts initialement secs et dont la valeur prédéfinie de la fraction volumique solide permet de connaître la quantité de matière sèche (m_s) à introduire dans la chambre de compression *via* l'équation (2.18).

$$m_s = \Phi_{cible} \rho_s^* V \quad (2.18)$$

où V est une nouvelle fois le volume du compact dépendant de l'élancement désiré.

Tableau 2.3. Récapitulatif des compacités étudiées et des teneurs en eau associées

VIVAPUR 102		KAOLIN	
Elancement 0.5	Elancement 1	Elancement 0.5	Elancement 1
	$\Phi = 0.29 \pm 0.004$ $w = 0.011 \pm 0.002$		$\Phi = 0.26 \pm 0.003$ $w = 0.003 \pm 0.001$
$\Phi = 0.37 \pm 0.009$ $w = 0.86 \pm 0.008$	$\Phi = 0.39 \pm 0.012$ $w = 0.855 \pm 0.013$		$\Phi = 0.32 \pm 0.012$ $w = 0.003 \pm 0.001$
$\Phi = 0.26 \pm 0.007$ $w = 1.881 \pm 0.005$	$\Phi = 0.26 \pm 0.005$ $w = 1.882 \pm 0.013$		$\Phi = 0.37 \pm 0.007$ $w = 0.005 \pm 0.001$
$\Phi = 0.24 \pm 0.005$ $w = 2.168 \pm 0.027$	$\Phi = 0.25 \pm 0.015$ $w = 2.186 \pm 0.016$	$\Phi = 0.45 \pm 0.009$ $w = 0.483 \pm 0.012$	$\Phi = 0.43 \pm 0.004$ $w = 0.498 \pm 0.004$
		$\Phi = 0.54 \pm 0.007$ $w = 0.343 \pm 0.004$	$\Phi = 0.52 \pm 0.003$ $w = 0.348 \pm 0.001$

Le tableau 2.3 récapitule l'ensemble des fractions volumiques solides étudiées pour les différents produits et les valeurs des teneurs en eau leur correspondant. L'obtention de résultats pour deux élançements différents conduit à estimer l'influence de ce facteur sur le retrait mécanique et donc sur la compacité finale.

2.2.2.2.2. Le banc de sorption

Le banc de sorption au sein duquel vont être introduits les compacts va être le siège de phénomènes d'adsorption pour les compacts initialement secs ou de désorption pour les compacts initialement saturés. Dans les deux cas, ce dispositif permet le transfert d'eau en atmosphère immobile sous humidité et température contrôlées (figure 2.9).

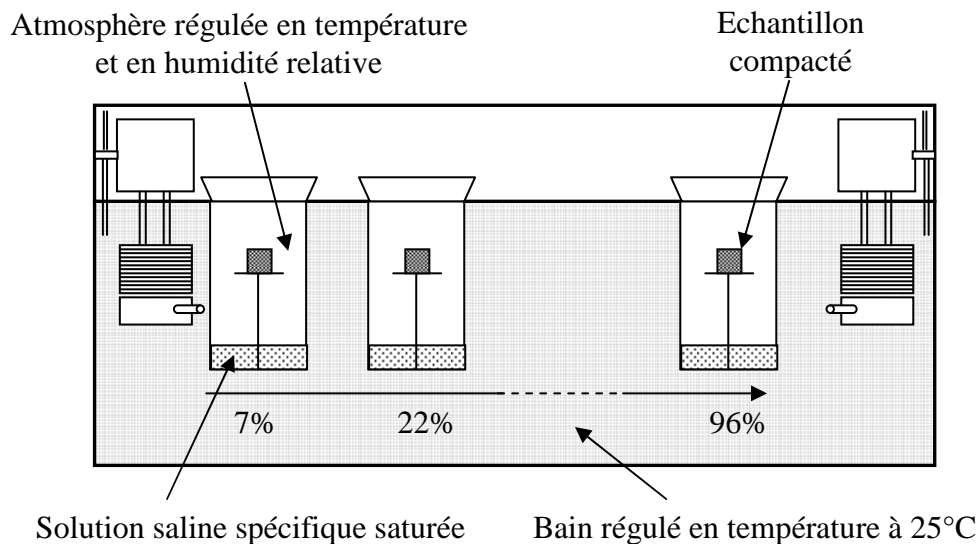


Figure 2. 9. Schéma de principe du banc de sorption

Des enceintes dont le volume est voisin de 1500 cm^3 , et dans lesquelles l'humidité relative est régulée par différentes solutions salines saturées (figure 2.10b), sont immergées dans un bain dont la température est maintenue uniforme et constante par une régulation externe. La cuve du bain est constituée d'un bac étanchéifié et thermiquement isolé (figure 2.10a). Ce bac est rempli d' 1 m^3 d'eau maintenue immobile et chauffée par un système de régulation externe. Le système de chauffe est constitué de deux radiateurs alimentés par un réseau indépendant connecté à un bain avec thermoplongeur de type RM6 LAUDA®. Un contrôle des températures moyennes dans les enceintes de séchage a été effectué par un thermomètre (ECOLOG TH1) et montre que la température de consigne de 25°C est régulée à $\pm 0.25^\circ\text{C}$.

Chaque échantillon est placé sur une coupelle en aluminium (figure 2.10b), suspendue au couvercle des différentes enceintes réglées en hygrométrie respectivement à 7, 22, 33, 43, 63, 75, 85, 91 et 96%. Aux fortes humidités relatives (85 à 96%), la condensation de l'eau évaporée sur le couvercle de l'enceinte doit être régulièrement époncée afin d'éviter toute reprise d'eau au niveau de l'échantillon. Au cours de l'expérience, les capsules contenant les compacts sont régulièrement pesées sur une balance de précision (10 millième de gramme) et mesurées (diamètre et hauteur) à l'aide d'un pied à coulisse (0.02 mm de précision). Les valeurs retenues pour ces grandeurs sont les moyennes de trois mesures. Des travaux préalables (Kaosol, 2007) ont permis de montrer que la manipulation des échantillons ne perturbe pas notablement les résultats observés (moins de deux minutes par manipulation), le retour à l'équilibre hygrométrique dans les enceintes étant inférieur à 15 minutes pour les humidités relatives les plus extrêmes (7% et 96%). Lorsque la masse demeure constante au cours du temps, l'expérience est terminée, l'atmosphère et l'échantillon étant à l'équilibre.

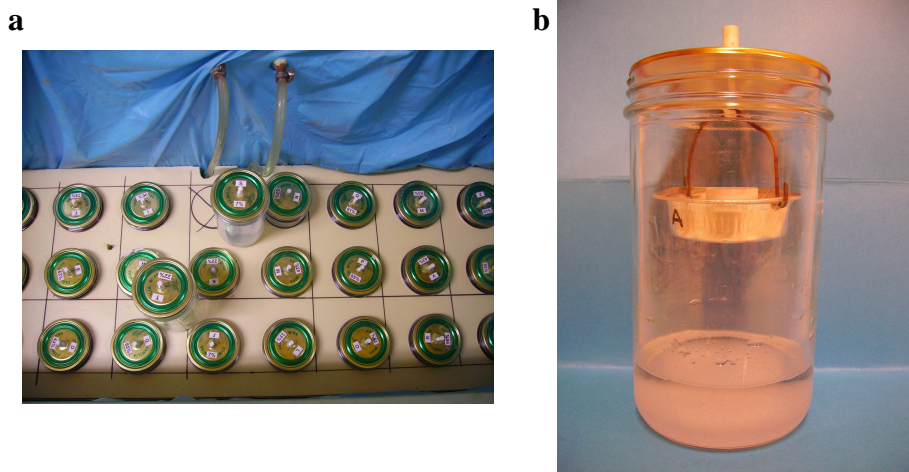


Figure 2.10. a) vue du banc de sorption, b) vue d'un échantillon placé au sein d'une enceinte régulée en humidité par une solution saline

2.2.2.2.3. Les grandeurs mesurées

Les évolutions de la masse et du volume de l'échantillon compacté, sont mesurées sur toute la durée de l'essai. A son issue, la mise à l'étuve (105°C pendant 24 heures) permet la détermination de la masse sèche de l'échantillon. L'évolution des grandeurs hydro-texturales des compacts est ensuite calculée.

Les variables suivies sont : la teneur en eau $w(t)$ (éq. 2.4), la fraction volumique solide $\Phi(t)$ (éq. 2.5), la saturation en liquide $S(t)$ (éq. 2.8), l'élancement $E(t)$, et le retrait $\varepsilon(t)$ donné par l'équation suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_{initial} - V(t)}{V_{initial}} \quad (2.19)$$

2.2.2.2.4. Les isothermes de sorption

Pour chaque échantillon, les teneurs en eau d'équilibre sont reportées en fonction de l'humidité relative (HR) de l'enceinte. Les isothermes tracés sont caractéristiques du couple adsorbant / adsorbable utilisé (figure 2.11).

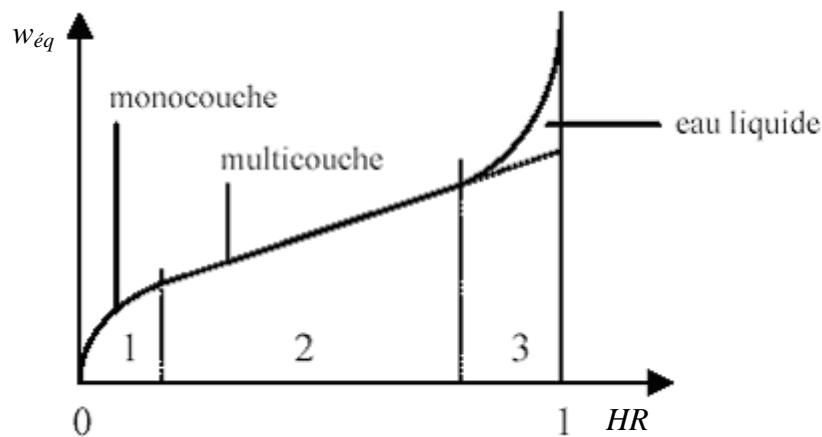


Figure 2. 11. Les différentes zones constitutives d'une isotherme

La modélisation des isothermes obtenues va reposer sur l'utilisation de l'équation de Guggenheim, Anderson et Boer (GAB) (Jannot, 2003) :

$$w = \frac{w_{mono} HR.C.K}{(1 - HR.K)(1 + HR.C.K - HR.K)} \quad (2.20)$$

où w et w_{mono} représentent respectivement la teneur en eau et la teneur en eau permettant la saturation de la surface par une monocouche. HR est l'humidité relative et C et K sont des constantes liées à l'énergie d'adsorption. La méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET)

permet de définir deux des trois paramètres : w_{mono} et C . La première phase de l'isotherme peut être linéarisée comme suit :

$$\frac{HR}{(1 - HR) \cdot w} = \frac{1}{C \cdot w_{mono}} + \frac{C - 1}{C \cdot w_{mono}} \cdot HR \quad (2.21)$$

où C à la même signification que dans l'équation GAB. Les valeurs de w_{mono} et de C pour une isotherme donnée sont obtenues en traçant le premier terme de l'équation 2.21 en fonction de l'HR. L'ordonnée à l'origine et la pente conduisent à l'identification de ces deux paramètres. Leur connaissance permet de paramétrer la valeur de la dernière constante en appliquant le modèle GAB et en ajustant sa valeur, au sens des moindres carrés, afin que le modèle corrèle au plus près les valeurs expérimentales. Si l'établissement complet de la monocouche est obtenu pour une teneur en eau marquant la transition entre la zone 1 et la zone 2 de l'isotherme (figure 2.11), la condensation capillaire, et donc le début du domaine où l'eau est dans un état pendulaire, marque, elle, le passage entre la zone 2 et la zone 3. Physiquement cette teneur en eau constitue la fin du domaine hygroscopique d'un élément et l'apparition de ponts capillaires de par la présence, en surface de l'adsorbant, d'eau à l'état liquide. D'un point de vue pratique, elle peut être déterminée en suivant l'évolution de la teneur en eau en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée dont la valeur est donnée par l'équation de Harkins et Jura (Rouquerol *et al.*, 2003) :

$$T = \left(\frac{0.1399}{0.034 - \log HR} \right)^{0.5} \quad (2.22)$$

où T est l'épaisseur de la couche adsorbée en nm. Calculée pour chacune des HR étudiées, la variation de la teneur en eau donnée par le modèle GAB est suivie en fonction de celle-ci. En dessous de la condensation capillaire, l'épaisseur de cette couche est proportionnelle à la teneur en eau du compact, au-delà, la linéarité disparaît et la couche adsorbée croît selon une loi puissance. Cette valeur seuil peut alors être déterminée.

2.2.2.3. Détermination des états de l'eau par les courbes de rétention de l'humidité

Les courbes de rétention de l'humidité sont couramment établies en science des sols et plus spécifiquement en géotechnique pour définir l'aptitude d'un sol au stockage d'eau (Hillel, 1984). Elles consistent à suivre la variation de la teneur en eau (massique ou volumique) ou du degré de saturation d'un échantillon en fonction des différentes valeurs d'incrément de succion capillaire appliquées (figure 2.12). La succion capillaire ψ est définie par :

$$\psi = \frac{P_c}{\rho_w^* g} \quad (2.23)$$

$$\text{avec } P_c = P_a - P_w \quad (2.24)$$

où P_c , P_a et P_w sont respectivement la pression capillaire, la pression d'air et la pression d'eau.

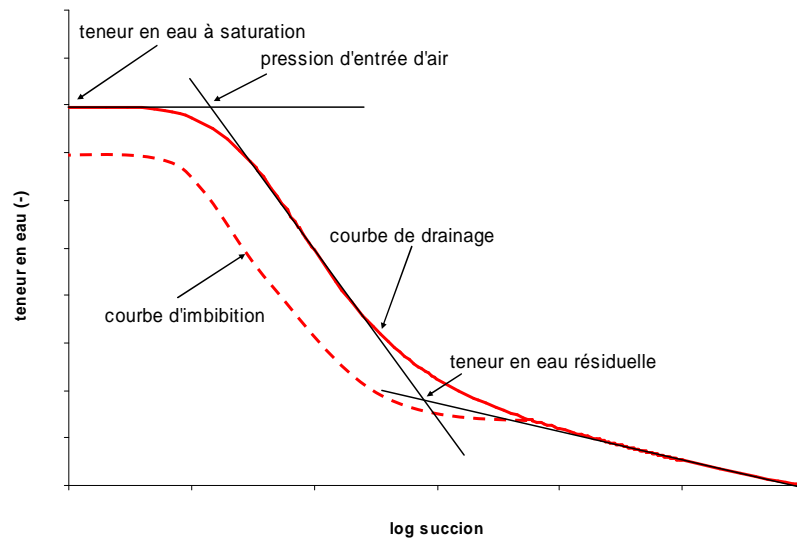


Figure 2. 12. Courbe de rétention de l'humidité classique

La teneur en eau ou la saturation de l'échantillon varie en fonction des pressions exercées dans l'enceinte, appelée « boîte de Richards » ou pressure plate, dans laquelle les échantillons sont disposés. L'échantillon est soumis à des succions croissantes par augmentation de P_c . La quantité d'eau drainée augmente tout comme le nombre de ses pores soumis au processus de

vidange. Une succion croissante permettant la vidange de pores de plus en plus étroits, la teneur en eau de l'échantillon va donc décroître sur toute la gamme des succions croissantes. Des valeurs de succion supérieures à 500 kPa ne pouvant pas être obtenues à partir du dispositif expérimental utilisé, la courbe de rétention de l'humidité est complétée pour les fortes valeurs de succion par les résultats obtenus à l'issue des essais au banc de sorption et du tracé des isothermes correspondants. Le passage de l'humidité relative à la succion capillaire est supposé conforme à la loi de Kelvin (Fredlung et Xing, 1994)

Les courbes classiques de rétention de l'humidité sont fortement influencées par la nature et la répartition de porosité de l'échantillon. Concernant les sols par exemple, une augmentation de la teneur en argile entraîne une élévation de la teneur en eau, pour une succion donnée, et une variation plus progressive de la pente de la courbe. La texture de l'échantillon va quant à elle affecter la courbe caractéristique de l'humidité tout particulièrement dans l'échelle des faibles succions. L'effet d'une compaction provoque une diminution de la porosité totale et plus particulièrement du volume des grands pores. Ceci induit une diminution de la teneur en eau à saturation et un moindre abaissement de la teneur en eau pour les faibles succions. En revanche, les courbes de sols tassés et non tassés peuvent être à peu près identiques aux succions élevées. Aux très hautes succions, l'eau est en effet principalement retenue par adsorption, et l'on peut considérer la rétention comme une propriété texturale plutôt que structurale du sol.

La relation entre la succion et la teneur en eau n'est pas unique et monotone. Elle peut être obtenue de deux façons :

- par drainage, en appliquant des accroissements de succion à partir d'un échantillon initialement saturé afin de le sécher,
- par imbibition, en mouillant graduellement un échantillon ce qui correspond à une réduction progressive de la succion.

La teneur en eau d'un sol équilibré à une succion donnée est plus grande en drainage qu'en imbibition ce qui conduit à un phénomène d'hystérèse (figure 2.12). Ce phénomène d'hystérèse peut être attribué (i) à la non uniformité géométrique des pores individuels qui aboutit à l'effet bouteille d'encre (Hillel, 1984), (ii) à l'effet de l'angle de contact par lequel le rayon de courbure est supérieur pour un ménisque qui avance par rapport à celui d'un ménisque qui recule, (iii) à la présence d'air piégé tendant à réduire elle aussi la teneur en eau des sols fraîchement mouillés.

Dans le cadre de cette étude, les essais sont réalisés sur des échantillons compactés de cellulose microcristalline et de kaolin. En raison de la durée des essais, et de ses similitudes

avec le kaolin, le phosphate de calcium n'est pas retenu. Comme le montre la figure 2.12, les courbes de rétention de l'humidité permettent également d'accéder à des teneurs en eau particulières : la teneur en eau résiduelle (w_r) et la teneur en eau d'entrée d'air (w_i). La première se définit comme la teneur en eau à partir de laquelle une grande variation de la valeur de la succion va être nécessaire à l'abaissement ultérieur de la teneur en eau (Fredlund et Xing, 1994). Elle peut être perçue comme la teneur en eau en dessous de laquelle la connexité de la phase liquide ne sera plus assurée que par un film « moléculaire ». Ce dernier ne permettra pas d'assurer, lors de l'élévation de la succion matricielle, un flux semblable à celui pouvant exister lorsque la phase liquide est percolante. La teneur en eau d'entrée d'air (w_i), est la teneur en eau au dessus de laquelle la connexité de la phase gazeuse n'est plus assurée, l'air est sous forme occluse au sein de la matrice. A l'instar des essais réalisés à l'aide du banc du sorption, la détermination de ces teneurs en eau spécifiques, pour différentes valeurs de compacité, permettra d'obtenir des couples (w_i, Φ_i) et (w_r, Φ_r) permettant de délimiter, au sein du diagramme hydro-textural, les zones où les phases liquides et gazeuses sont connexes.

2.2.2.3.1. Préparation des échantillons

Les échantillons de kaolin et de cellulose étudiés se présentent sous la forme de compacts cylindriques d'élancement 1. Leur mode d'élaboration est le même que celui préalablement décrit au paragraphe 2.2.2.2.1. Afin de pouvoir tracer les courbes complètes de rétention de l'humidité pour une compacité initiale donnée, il est nécessaire de réaliser des échantillons compactés et saturés dont la fraction volumique solide est identique à celle ayant permis la réalisation des isothermes. Le tableau 2.4 récapitule l'ensemble des fractions volumiques solides étudiées pour les différents produits et les valeurs des teneurs en eau leur correspondant.

Tableau 2. 4. Récapitulatif des compacités étudiées et des teneurs en eau associées

VIVAPUR 102	KAOLIN
$\Phi = 0.24 \pm 0.012$	$\Phi = 0.43 \pm 0.009$
$w = 2.162 \pm 0.018$	$w = 0.506 \pm 0.010$
$\Phi = 0.26 \pm 0.011$	$\Phi = 0.52 \pm 0.004$
$w = 1.901 \pm 0.019$	$w = 0.360 \pm 0.001$

2.2.2.3.2. La cellule de Richards

La cellule de Richards ou pressure plate, est une enceinte étanche à l'air dont la base, sur laquelle repose l'échantillon, est constituée d'une pierre poreuse céramique de fine porosité immergée dans un récipient d'eau à la pression atmosphérique (figure 2.13). Les pores de cette pierre poreuse sont suffisamment petits pour qu'elle ne soit pas désaturée par la pression maximale d'air appliquée dans la cellule. Il est nécessaire que le contact entre l'échantillon à tester et l'élément poreux soit de très bonne qualité, afin d'assurer la continuité de la phase liquide entre l'échantillon et la pierre poreuse. La pression d'air (P_a) au sein de la cellule va être fixée à des valeurs positives successives (de 0 à 5 bars) supérieures à la pression d'eau (P_w). L'expérimentation consiste à placer l'échantillon sous pression jusqu'à ce que le niveau d'eau au sein du tube en U connecté au récipient inférieur, reste constant. Cet état d'équilibre est atteint en quelques jours pour des échantillons centimétriques. Dès lors, la pression est relâchée et l'échantillon est pesé puis mesuré. La pression d'air maximale utilisée est de 5 bars, cette limite est fixée par les caractéristiques de la chambre elle-même et de la plaque céramique utilisée.

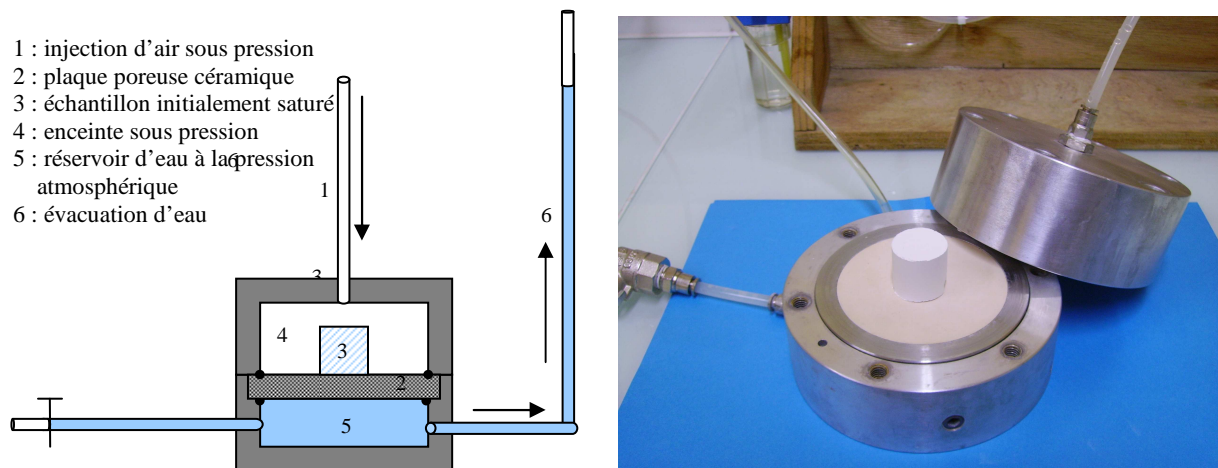


Figure 2. 13. La cellule de Richards

2.2.2.3.3. Les grandeurs mesurées

En fin d'essai, lorsque les cycles de drainage et d'imbibition ont été réalisés sur un même échantillon, la masse sèche est déterminée par pesée avant et après un séjour de 24 heures

dans une étuve à 105°C. Les grandeurs accessibles sont alors les mêmes que pour les essais réalisés au banc de sorption à savoir : $w(P_c)$ (éq. 2.4), la fraction volumique solide $\Phi(P_c)$ (éq. 2.5), la saturation en liquide $S(P_c)$ (éq. 2.8), l'élancement $E(P_c)$, et le retrait $\varepsilon(P_c)$ (2.19).

2.2.2.3.4. Modélisation des courbes de rétention de l'humidité

On trouve en géotechnique, les plus nombreuses utilisations de ces courbes de rétention. Aussi, nous exploiterons nos résultats en utilisant les notations spécifiques à cette discipline. La modélisation des courbes de rétention de l'humidité repose sur l'utilisation du modèle de Fredlund et Xing (1994) :

$$\theta(\psi) = C(\psi) \frac{\theta_{sat}}{\left\{ \ln \left[e + (\psi / a)^n \right] \right\}^m} \quad (2.25)$$

où $C(\psi)$ est une fonction de correction définit de la manière suivante :

$$C(\psi) = 1 - \frac{\ln(1 + \psi / \psi_r)}{\ln[1 + (1000000 / \psi_r)]} \quad (2.26)$$

Dans les équations 2.25 et 2.26, θ et θ_{sat} sont respectivement la teneur en eau volumique et la teneur en eau volumique à saturation, ψ et ψ_r représentent la succion matricielle et la succion matricielle résiduelle. Cette dernière se définit comme la succion au-delà de laquelle la courbe va commencer à décroître linéairement dans le domaine des succions élevées. Enfin, a , n et m sont les paramètres du modèle obtenus en calant l'équation 2.25 sur les résultats expérimentaux par la méthode des moindres carrés. Dans le cas où m est faible, la valeur prise par le paramètre a peut être assimilée à la pression d'entrée d'air. Néanmoins, les coordonnées des points caractéristiques correspondants à l'entrée d'air ou à l'eau résiduelle sont généralement calculées par des méthodes graphiques (Fredlund et Xing, 1994). Comme le montre la figure 2.12, la pression d'entrée d'air (P_i) est obtenue à l'intersection des tangentes des deux premières phases de la courbe de rétention de l'humidité. Les coordonnées complètes du point d'entrée d'air (P_i , θ_i) sont obtenues en appliquant les équations 2.23 et 2.25, les paramètres du modèle ayant été déterminés par avance. La valeur de la teneur en eau volumique résiduelle θ_r est déterminée à l'intersection des tangentes des deux dernières

phases de la courbe. La valeur de la succion lui correspondant (ψ_r) est également déterminée à l'aide du modèle décrit précédemment. Au-delà de ψ_r , la teneur en eau volumique décroît beaucoup plus lentement et linéairement avec l'accroissement de la succion matricielle.

Le suivi de l'évolution des grandeurs texturales en cours d'essai permet de faire correspondre (par interpolation) à ces valeurs particulières de teneur en eau, les fractions volumiques solides correspondantes. Les couples (w_i, Φ_i) et (w_r, Φ_r) deviennent alors accessibles.

2.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

2.3.1. Caractérisation mécanique des milieux

Les limites de liquidité (w_L) et de plasticité (w_P) déterminées selon les normes NF P 94-051 et NF P 94-052-1 pour les trois matières premières sont présentées dans le tableau 2.5. Conformément aux indications de Proust *et al.* (2004), une marge d'erreur de 10% pour chacune des mesures expérimentales a été prise en considération. L'indice de plasticité (I_P), qui définit l'étendue du domaine plastique est obtenu par différence entre les valeurs de ces limites de consistances : $I_P = w_L - w_P$.

Tableau 2. 5. Limites mécaniques des trois produits de l'étude

	Kaolin	Phosphate de Calcium	Cellulose Microcristalline
w_P (%)	29 ± 1.45	33 ± 1.65	81 ± 21.3^a
w_L (%)	67 ± 3.35	45 ± 2.25	246 ± 12.3
w_R (%)	17.6 ± 2.02^b	29.4 ± 1.83^b	31.5 ± 18.6^b
I_P (%)	38 ± 4.80	12.5 ± 3.90	
$I_{P \text{ Casagrande}}$ (%)	34.3 ± 2.45	18.25 ± 1.64	165 ± 8.98

^a déterminé à partir des valeurs de w_L et de $I_{P \text{ Casagrande}}$ (éq 2.13)

^b calculé (éq.2.14)

La détermination expérimentale de la limite de plasticité de la cellulose microcristalline est impossible selon le protocole normalisé. La réalisation des rouleaux à partir de la boule de pâte humide s'est systématiquement traduite par leur fragmentation. Il ne s'agit cependant pas de conclure que la cellulose microcristalline ne manifeste pas de plasticité puisque cette matière première fréquemment utilisée en pharmacie se prête au contraire particulièrement bien au procédé d'extrusion / sphéronisation exigeant cette caractéristique. Il faut ainsi en déduire que la norme NF P 94-052-1 n'est adaptée qu'à des matériaux suffisamment cohésifs pour résister aux contraintes de cisaillement générées par la mise en forme du rouleau, cette norme élaborée pour des applications en géotechnique est la plupart du temps bien adaptée aux matériaux argileux. La limite de plasticité de la cellulose a été estimée grâce à l'application de la relation de Casagrande (éq.2.13). Après s'être assuré que les gammes de valeurs de l'indice de plasticité obtenues par calcul ($I_{P \text{ Casagrande}}$) concordaient avec celles mesurées expérimentalement sur le kaolin et le phosphate de calcium, la limite de liquidité de

la cellulose a permis de calculer l'indice de plasticité théorique du produit ($I_{PCasagrande}$) et d'en déduire une valeur indicative de la limite de plasticité de l'ordre de 80%. Enfin, l'utilisation d'une corrélation (éq. 2.14) a permis de déterminer la limite de retrait (w_R) des trois matières premières de l'étude.

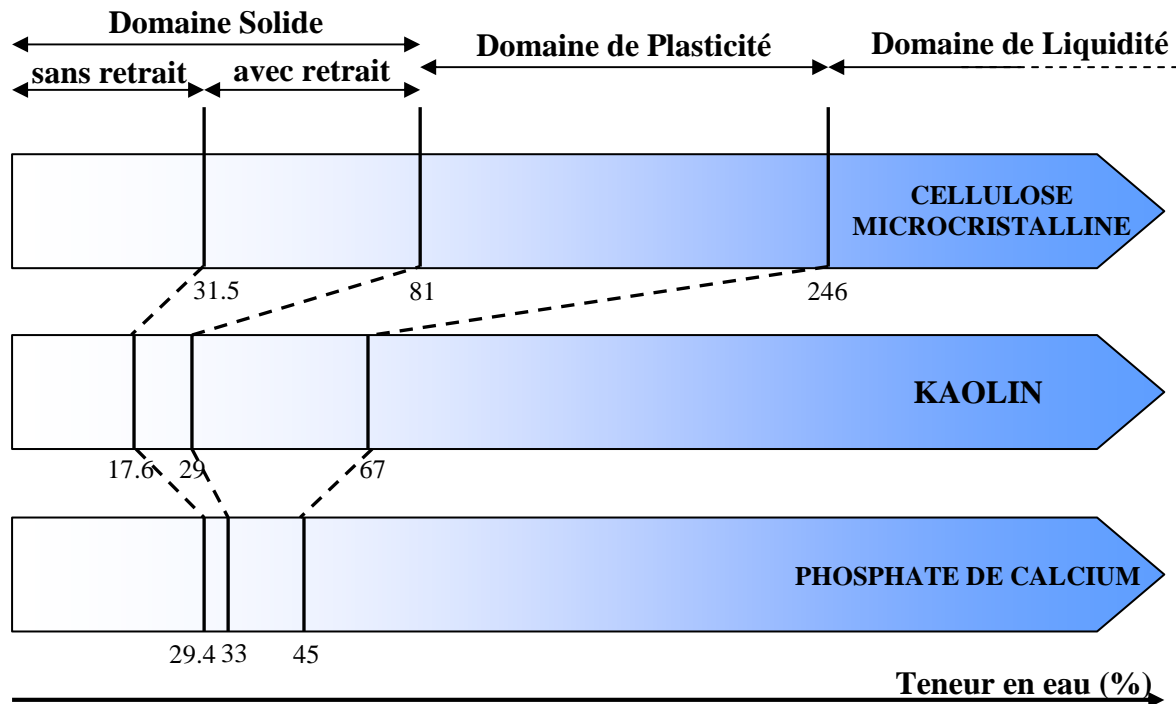


Figure 2. 14. Domaines de consistance des trois matières

La figure 2.14 définit les différents domaines de consistance des trois matières premières. L'étendue de chacun de ces domaines est variable d'un produit à l'autre. Ainsi, la cellulose microcristalline présente une zone de plasticité très étendue précédée d'un domaine solide avec retrait couvrant lui-même une large gamme de teneurs en eau. Ce n'est pas le cas du kaolin et *a fortiori* du phosphate de calcium, qui, une fois passée la limite de plasticité n'exprimeront de retrait que sur une gamme réduite de teneurs en eau. Les réarrangements particuliers engendrés par l'augmentation des contraintes hydriques liées au séchage seront donc rapidement limités par un blocage de la structure.

La connaissance des valeurs de l'indice de plasticité et de la limite de liquidité de chaque produit étudié permet également de les localiser sur l'abaque de Casagrande (figure 2.15). En se référant à la figure 2.6, il est possible de constater que du point de vue de leur comportement mécanique, le phosphate de calcium appartient à la classe des limons minéraux ou organiques de compressibilité moyenne et que le kaolin fait parti de celle des argiles

minérales de forte plasticité. L'abaque de Casagrande n'étant défini que pour les constituants des sols, dont les valeurs de limite de liquidité sont généralement inférieures à 100%, le comportement mécanique de la cellulose microcristalline ne peut être rapproché d'aucune classe particulière.

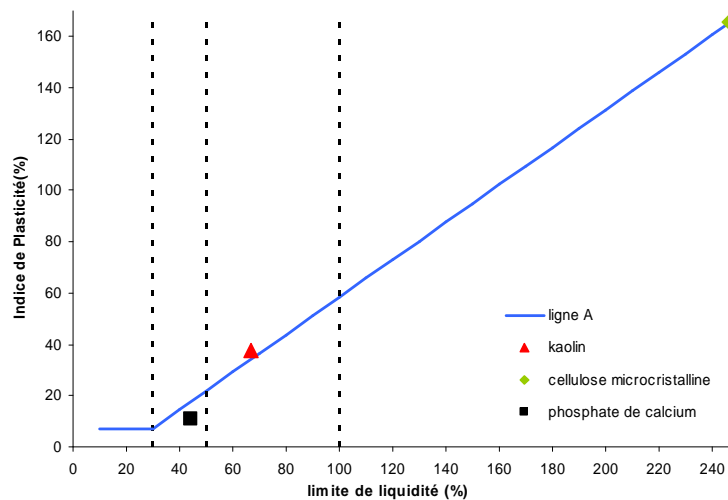


Figure 2. 15. Localisation des produits au sein de l'abaque de Casagrande

Si les normes utilisées pour la détermination des limites d'Atterberg sont très précises pour la détermination des limites de liquidité et de plasticité, aucune indication n'est donnée concernant l'état textural dans lequel elles sont obtenues. Néanmoins, le remaniement du milieu au sein d'une coupelle standardisée (limite de liquidité) ou sous la forme d'un rouleau (limite de plasticité) souligne clairement le fait qu'elles correspondent à des couples (teneur en eau – fraction volumique solide) donnés. Nous nous sommes donc proposés de définir précisément l'état hydro-textural ayant permis l'obtention de ces limites mécaniques.

La fraction volumique solide correspondant à w_P et w_L est obtenue en appliquant l'équation 2.5 après détermination du volume du rouleau (limite de plasticité) ou du récipient contenant la pâte (limite de liquidité) et la détermination de la masse sèche les constituant. La valeur de la saturation est alors déterminée (éq. 2.8). Ces résultats concernant le kaolin et le phosphate de calcium sont présentés dans le tableau 2.6. Ils permettent de constater que le remaniement du milieu, le conduit à une valeur de saturation proche de 1. L'écart par rapport à la saturation s'explique par le mode opératoire lui-même. Jefferson et Rogers (1998) ont montré, dans le cadre de la détermination de la limite de plasticité, que le contact avec la main de l'opérateur, lors de la réalisation du rouleau, était susceptible d'augmenter l'évaporation de l'eau et donc

d'entraîner la diminution de la valeur de la saturation. Concernant la limite de liquidité, les degrés de saturation inférieurs à 1 s'expliquent par la présence d'air occlus malgré le soin pris lors du conditionnement de la pâte dans le récipient en début d'essai. L'écart à la saturation du milieu est cependant moins marqué pour le kaolin que pour le phosphate de calcium qui s'est avéré être un matériau particulièrement drainant sous contraintes.

Tableau 2. 6. Fraction volumique solide et degré de saturation pour w_P et w_L

		Kaolin	Phosphate de Calcium
		w	S
w_P (-)	w	0.29	0.33
	Φ	0.56	0.51
	S	0.95	0.89
w_L (-)	w	0.67	0.45
	Φ	0.35	0.42
	S	0.93	0.84

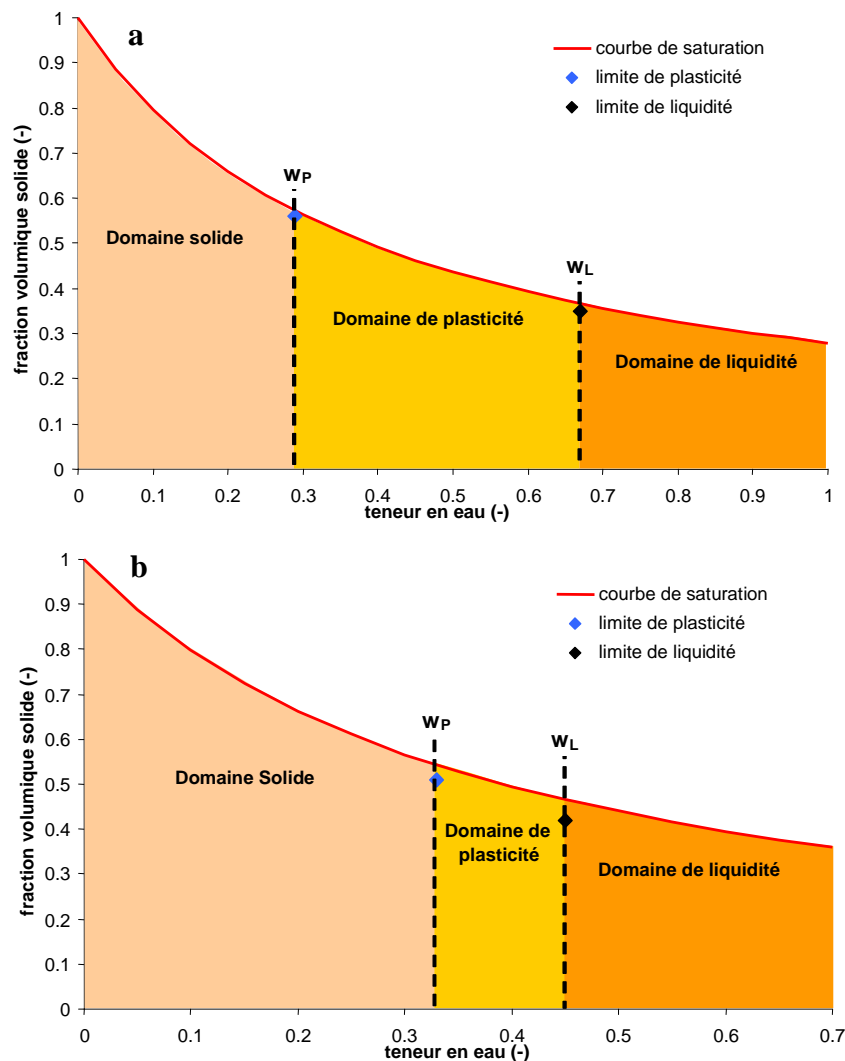


Figure 2. 16. Localisation des limites de plasticité et de liquidité au sein des diagrammes hydro-texturaux a) du kaolin et b) du phosphate de calcium

La figure 2.16 permet de visualiser la localisation des points relatifs aux limites d'Atterberg sur les diagrammes hydro-texturaux des deux produits considérés. Comme attendu, ces points sont très proches de la courbe de saturation. Il est alors possible de définir, sur la courbe de saturation une gamme de teneur en eau pour laquelle le produit va avoir un comportement plastique. Cette gamme est bornée par les deux valeurs prises par les limites d'Atterberg. Ces dernières n'étant définies qu'à saturation, on ne peut pas statuer sur leur devenir pour des valeurs de fractions volumiques décroissantes. En première approximation, nous les prolongerons cependant verticalement sous la forme de pointillés qui permettront de définir trois domaines de consistance : les domaines solide, plastique et liquide. Ces considérations nous conduisent à nous interroger sur la détermination de l'état d'un milieu plastique hors saturation. L'action même d'imposer une contrainte pour observer la persistance d'une déformation ne conduirait-elle pas à un remaniement du milieu susceptible d'entraîner sa saturation en liquide ? Pour les teneurs en eau supérieures au domaine de plasticité, le milieu va se comporter comme un liquide et fluer sous son poids propre, pour des valeurs inférieures, au contraire, le matériau va présenter un comportement solide autorisant les phénomènes de retrait uniquement jusqu'à la limite éponyme.

2.3.2. Caractérisation hydro-texturale du milieu par sorption d'eau

Les essais de sorption participent à la définition de zones sur le diagramme hydro-textural au sein desquelles l'eau sera présente soit sous forme hygroscopique soit sous forme d'eau libre. La réalisation d'isothermes de sorption sur des échantillons de compacité connue permet d'identifier l'étendue du domaine hygroscopique du produit puis la transition vers l'état pendulaire. Au cours du séchage, les échantillons subissent des modifications hydriques et texturales que nous nous proposons d'étudier dans un premier temps.

2.3.2.1. Modifications hydro-texturales au cours du séchage

Les cinétiques de séchage des deux produits présentent une allure similaire (figure 2.17). Dans un premier temps, il est possible d'observer une période de séchage à vitesse constante précédant un ralentissement du phénomène juste avant que l'échantillon n'atteigne sa teneur en eau d'équilibre. Cette première phase du phénomène de séchage sera d'autant plus rapide que l'humidité relative (HR) au sein de l'enceinte de séchage sera faible. Ainsi, la mise à

l'équilibre sera d'autant plus longue que l'HR est élevée. On note bien sûr que la teneur en eau d'équilibre est d'autant plus basse que l'HR est faible.

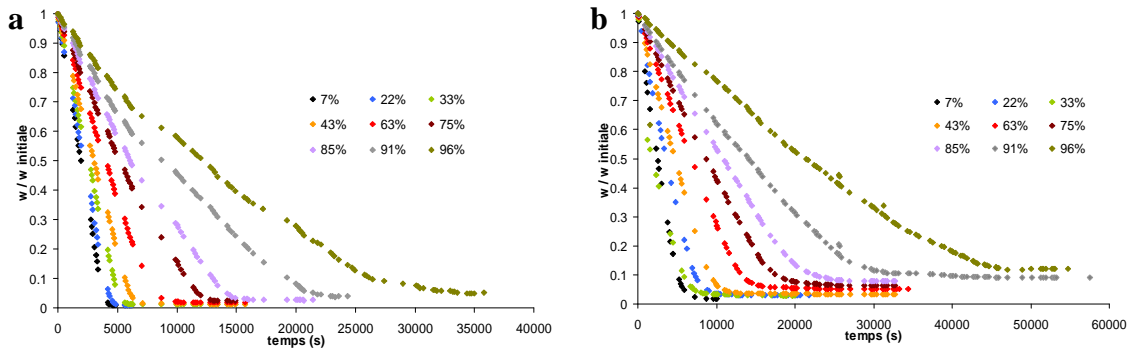


Figure 2. 17. Cinétiques de séchage, a) kaolin ($\Phi_{initiale}=0.43$, $e=1$), b) cellulose microcristalline ($\Phi_{initiale}=0.26$, $e=1$)

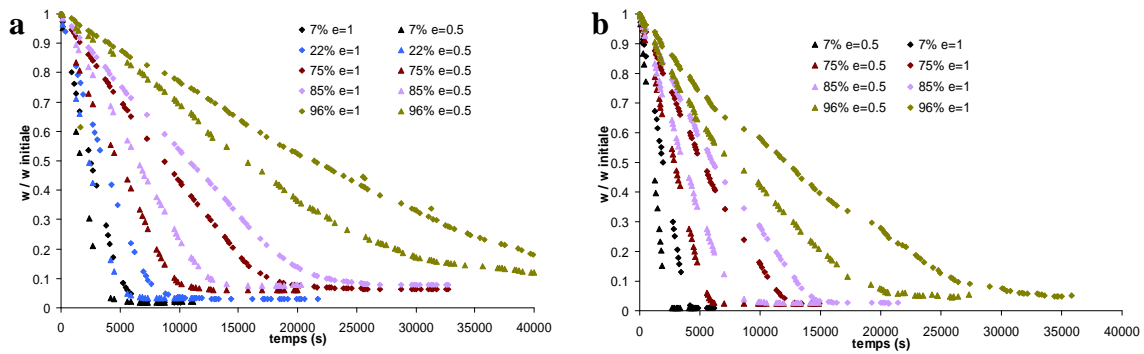


Figure 2. 18. Influence de l'élongement sur l'allure des cinétiques de séchage, a) kaolin ($\Phi_{initiale}=0.43$), b) cellulose microcristalline ($\Phi_{initiale}=0.26$)

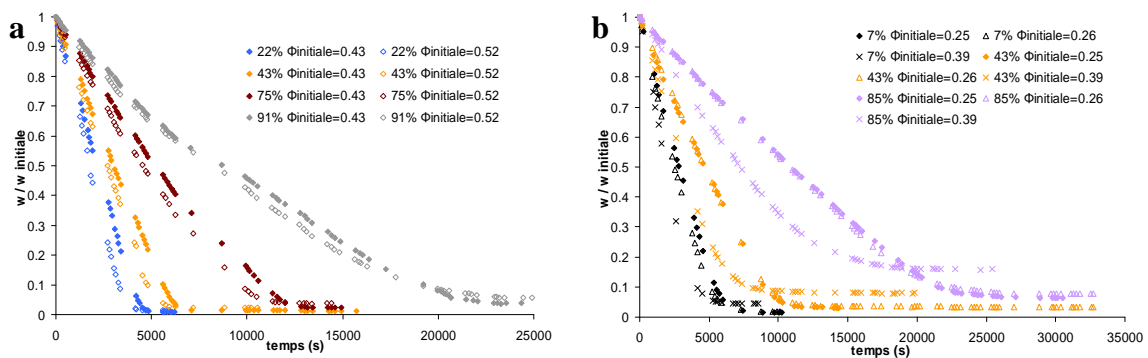


Figure 2. 19. Influence de la compacité initiale sur l'allure des cinétiques de séchage, a) kaolin ($e=1$), b) cellulose microcristalline ($e=1$)

Les figures 2.18 et 2.19 permettent d'étudier l'influence de l'élancement et de la compacité initiale sur l'allure des cinétiques de séchage des deux produits. Pour un séchage en régime permanent, Ruiz (2007) a montré comment, pour un cylindre de volume donné, la variation de l'élancement module le rapport surface / volume et induit une disparité dans l'intensité des mécanismes de transfert d'eau entre l'échantillon et l'atmosphère. Néanmoins, la teneur en eau atteinte à l'équilibre reste identique quel que soit l'élancement. Seule la durée mise pour l'atteindre sera affectée. Les résultats présentés figure 2.19 permettent de conclure que l'augmentation de la compacité initiale du produit va également engendrer une accélération des échanges d'eau entre l'échantillon et l'atmosphère environnante. La teneur en eau d'équilibre est également dépendante de ce paramètre puisque l'on peut constater sa croissance avec la compacité initiale. L'augmentation de la compacité des échantillons, réduit la taille moyenne des pores et va ainsi faciliter le flux de liquide au sein du compact jusqu'à une teneur en eau où cette dernière sera retenue par capillarité. Cette influence est nettement plus marquée pour les essais réalisés sur la cellulose microcristalline que pour les deux autres produits.

Les variations de volume des échantillons en cours de séchage ont également été prises en considération et ont permis d'étudier l'évolution du phénomène de retrait en fonction de la teneur en eau. Ainsi, il a pu être mis en évidence (figure 2.20) que le séchage va conduire à une première phase de retrait dit idéal dans le sens où le départ d'eau est exactement compensé par une diminution du volume des échantillons. Cette phase a lieu durant la période de séchage à vitesse constante et coïncide avec le domaine de plasticité du produit.

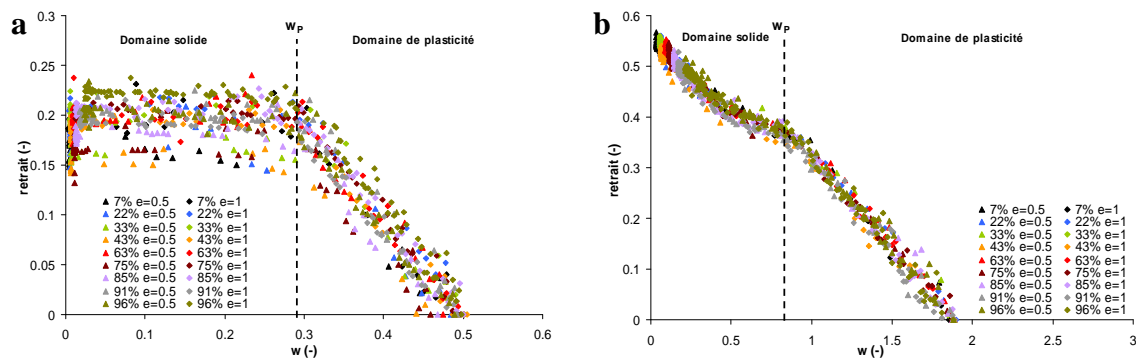


Figure 2. 20. Influence de l'humidité relative et de l'élancement sur le phénomène de retrait.
a) kaolin ($\Phi_{\text{initiale}}=0.43$), b) cellulose microcristalline ($\Phi_{\text{initiale}}=0.26$)

Dès que la limite de plasticité du milieu est franchie, la déformation va être dépendante de la nature du matériau. Dans le cas du kaolin, la déformation semble être maximale pour une

teneur en eau correspondant à la limite de plasticité. Dans le domaine solide, l'échantillon de kaolin ne subira pas ou peu retrait (figure 2.14) et le séchage s'effectue plutôt à volume constant. Le comportement mécanique de la cellulose microcristalline dans le domaine solide diffère notablement de celui du kaolin. Après une phase, située pour des teneurs en eau justes inférieures à la limite de plasticité, au cours de laquelle la déformation va être nettement moins prononcée que dans le domaine plastique, une nouvelle période de déformation d'intensité identique à celle du domaine plastique intervient à partir d'une teneur en eau voisine de 40%. Cette dernière prend fin lorsque l'échantillon a atteint sa teneur en eau d'équilibre. Il n'est pas surprenant qu'un tel retrait se manifeste pour des teneurs en eau aussi faibles et ce d'autant que la relation de Kretschmer (1996) (éq. 2.14) nous avait préalablement permis de calculer une limite de retrait égale à 31.5% pour ce produit. En effet, la limite de retrait correspond à un séchage en condition aéro-thermique bien plus fortes ($T = 105^{\circ}\text{C}$) que les conditions limites imposées ici aux échantillons. Les contraintes capillaires qui se développent en condition plus soutenues, et ce malgré l'augmentation de la température (qui induit une diminution de la tension superficielle), sont ici plus limitées et densifient moins le matériau. Ainsi, la corrélation utilisée pour évaluer la limite de retrait de la cellulose microcristalline ne peut pas correspondre à celle mesurée. En revanche, ces résultats soulèvent l'intérêt de définir une limite de retrait qui ne soit pas absolue. Il apparaît que les conditions de séchage mais aussi la forme choisie pour modéliser un matériau biphasique de volume donné (Ruiz, 2007) influencent le retrait observé et la valeur de la teneur en eau qui correspond à sa rigidification.

Nous ne pouvons à présent que proposer quelques éléments d'analyse sous forme d'hypothèse à justifier expérimentalement (thèse de Montana Rungsiyopas en cours au sein du LGPEB) pour expliquer cette brusque déformation se manifestant pour les faibles teneurs en eau. Au cours du séchage dans le domaine solide, le départ progressif d'eau pourrait entraîner la genèse de liaisons capillaires entre les particules qui, en exerçant une traction sur le milieu, seraient responsables d'une diminution du volume des pores. Ces derniers ne parvenant jamais à être saturés du fait du séchage, ceci conduirait à un phénomène autoentretenu jusqu'à la teneur en eau d'équilibre. Le fait que ce phénomène ne se manifeste pas pour le kaolin pourrait s'expliquer, comme nous le verrons ultérieurement, par le fait que la compacité du milieu à l'issue du domaine plastique (0,56) est nettement supérieure à celle de la cellulose microcristalline (0,4). La transition de blocage est ainsi dépassée, pour le kaolin, en tout début du domaine solide. Il faut néanmoins préciser que cette hypothèse ne peut être valide que si le milieu reste uniforme (faible gradient de teneur en eau et de compacité au sein de

l'échantillon) au cours du séchage. L'uniformité sera ou non validée à l'issue d'essais spécifiques faisant l'objet du travail de thèse initiée sur le sujet.

La figure 2.20 nous renseigne également sur l'influence de l'HR de l'ambiance de séchage et celle de l'élancement sur le processus de retrait. Même si les résultats sont plus dispersés en ce qui concerne le kaolin, il est possible de constater qu'aucun de ces deux paramètres ne semble l'influencer.

La figure 2.21 vient corroborer l'hypothèse selon laquelle un milieu de compacité élevé serait moins sensible au phénomène de retrait. On peut en effet constater que le retrait est d'autant moins prononcé que la compacité initiale des échantillons est élevée. La translation des courbes vers les basses valeurs de retrait, lorsque la compacité initiale croît, souligne néanmoins la similitude des phénomènes se déroulant au sein des échantillons quelles que soient les conditions initiales.

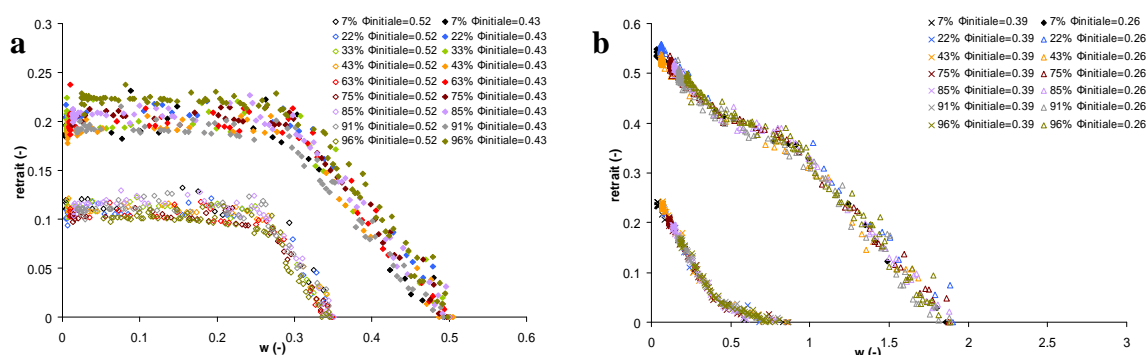
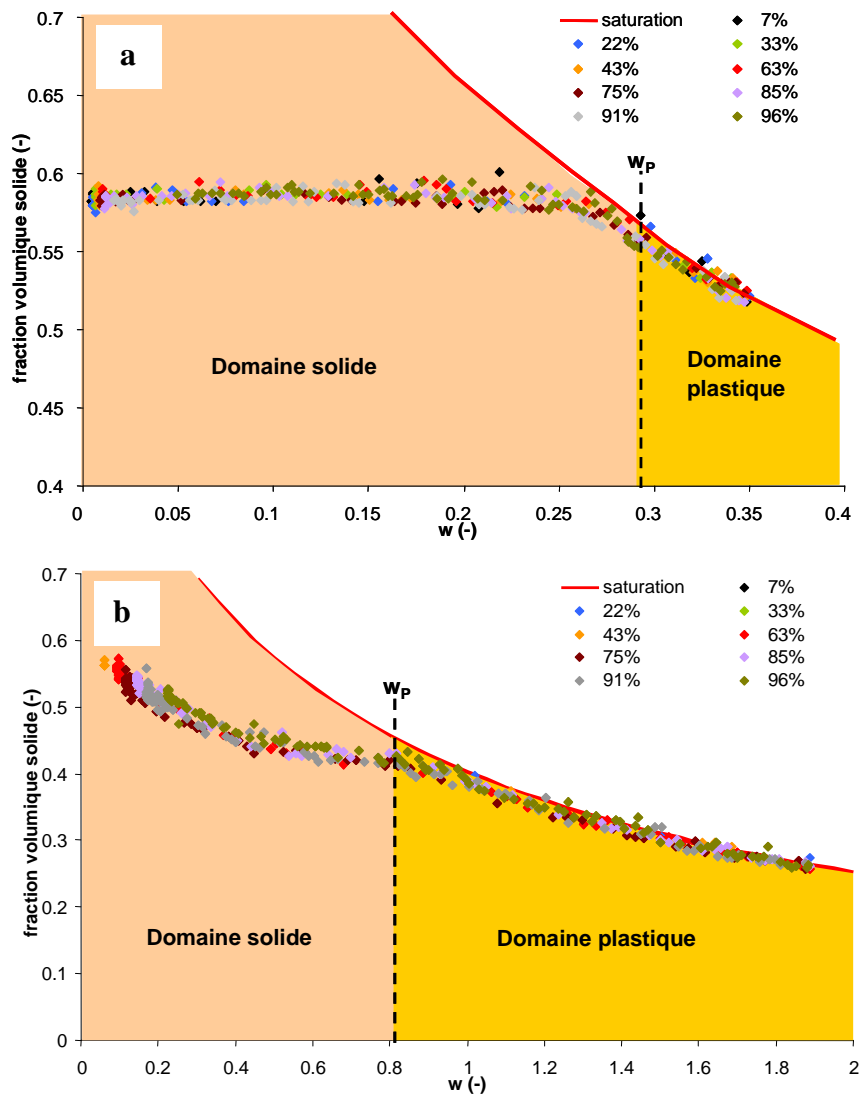


Figure 2. 21. Influence de la compacité initiale de l'échantillon sur le phénomène de retrait a) kaolin, b) cellulose microcristalline.

Le suivi de l'évolution massique et texturale du milieu permet de tracer le « chemin de séchage » emprunté par les produits au cours de leur processus de mise à l'équilibre (figure 2.22). Sur tout le domaine de plasticité, le retrait idéal observé précédemment (figure 2.20) et assurant la compensation de la perte d'eau par une diminution d'un même volume, va se manifester par la persistance de l'état de saturation en liquide. La transition vers le domaine insaturé n'aura lieu qu'après le franchissement de la limite de plasticité. Conformément aux conclusions établies précédemment, le retrait des échantillons de kaolin sera relativement faible au-delà du domaine plastique. Les valeurs élevées de compacité (proches de 0.6 et donc de la valeur de l'empilement vrac non tassé) obtenues pour la valeur de w_p , n'autorisent qu'un faible degré de liberté aux particules solides pour leur réarrangement ultérieur. Cette valeur légèrement inférieure à 0.6 semble d'ailleurs être la compacité maximale qu'il est possible

d'atteindre dans ces conditions de séchage. On remarque en effet que c'est la valeur également prise par les échantillons de cellulose microcristalline à l'équilibre. Cette dernière voit sa compacité augmenter en deux temps en dessous de la limite de plasticité comme le laissait entrevoir la figure 2.20. A la vue des résultats également présentés dans les diagrammes hydro-texturaux, il est possible de constater que l'humidité relative de l'enceinte de séchage au sein de laquelle est disposé l'échantillon n'influe pas sur le chemin de séchage suivi par ce dernier. L'élancement, influant uniquement sur la vitesse du séchage, n'a, lui non plus, pas d'effet sur l'évolution du chemin de séchage au sein du diagramme hydro-textural.



2.3.2.2. Obtention des couples (w_{mono}, Φ_{mono}) et $(w_{pendul}, \Phi_{pendul})$ par le tracé des isothermes de sorption

Les teneurs en eau d'équilibre obtenues à l'issue des essais sont reportées en fonction de l'HR du milieu dans lesquelles elles ont été obtenues (figure 2.23). Les isothermes ainsi obtenus peuvent être assimilés à la catégorie des isothermes de types 2 (Rouquerol *et al.*, 2003) où l'on peut observer une augmentation très progressive de la quantité d'eau adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. Ce type d'isotherme est obtenu avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. Ils sont caractéristiques d'une adsorption multimoléculaire.

Les résultats obtenus montrent qu'il ne semble pas y avoir de différence significative entre l'allure des isothermes obtenus pour les deux types d'élancement étudiés (figure 2.24). La très grande proximité des courbes pour les élancements de 0.5 et 1 confirme en outre la bonne reproductibilité de la méthode de mesure.

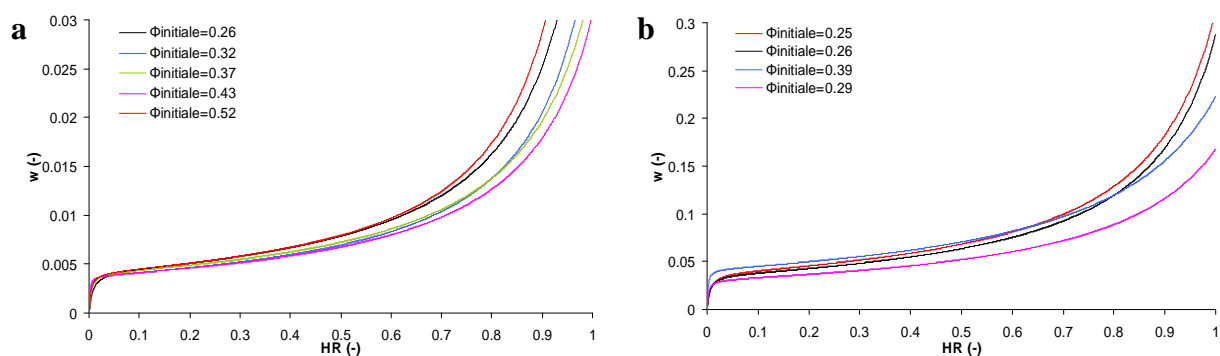


Figure 2. 22. Modélisation par l'équation de GAB des isothermes obtenues pour les différentes compacités initiales des échantillons. a) kaolin, b) cellulose microcristalline

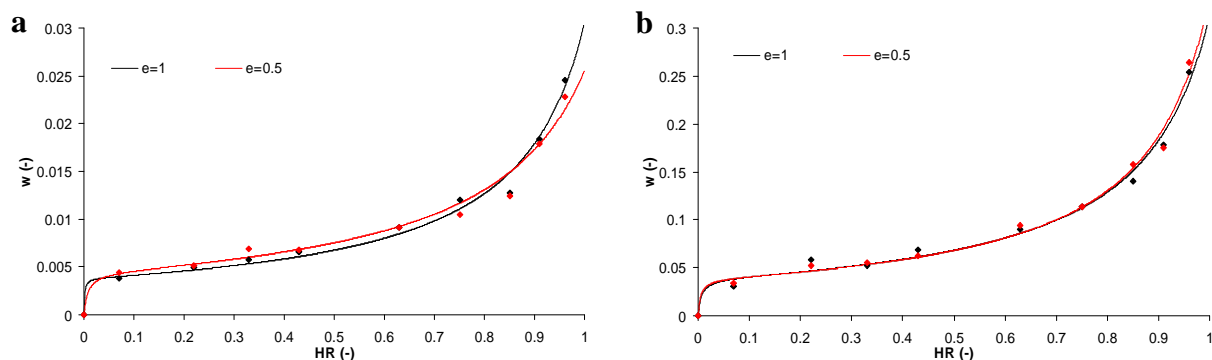


Figure 2. 23 Influence de l'élancement des échantillons sur le phénomène de sorption, a) kaolin, b) cellulose microcristalline

Le modèle GAB permet d'obtenir, pour chaque isotherme tracé, la teneur en eau assurant la saturation de la surface des particules par une monocouche moléculaire (w_{mono}) et celle marquant l'entrée dans le domaine pendulaire (w_{pendul}). Le suivi de l'évolution de la fraction volumique solide au cours du séchage permet d'estimer, par interpolation, les valeurs des compacités qui sont associées à ces teneurs en eau particulières. Elles sont présentées dans le tableau 2.7.

Tableau 2. 7. Tableau récapitulatif des valeurs des couples (w_{mono}, Φ_{mono}) et ($w_{pendul}, \Phi_{pendul}$)

KAOLIN				
	w_{mono}	Φ_{mono}	w_{pendul}	Φ_{pendul}
$\Phi_{init}=0.26$				
$w_{init}=0$	0.004	0.264	0.009	0.262
$e=1$				
$\Phi_{init}=0.31$				
$w_{init}=0$	0.004	0.318	0.006	0.315
$e=1$				
$\Phi_{init}=0.37$				
$w_{init}=0$	0.004	0.360	0.008	0.367
$e=1$				
$\Phi_{init}=0.44$				
$w_{init}=0.5$	0.004	0.554	0.010	0.547
$e=0.5$				
$\Phi_{init}=0.44$				
$w_{init}=0.5$	0.004	0.538	0.005	0.539
$e=1$				
$\Phi_{init}=0.53$				
$w_{init}=0.35$	0.004	0.585	0.007	0.576
$e=0.5$				
$\Phi_{init}=0.53$				
$w_{init}=0.35$	0.004	0.582	0.007	0.587
$e=1$				
CELLULOSE MICROCRISTALLINE				
	w_{mono}	Φ_{mono}	w_{pendul}	Φ_{pendul}
$\Phi_{init}=0.23$				
$w_{init}=2.1$	0.038	0.541	0.068	0.512
$e=0.5$				
$\Phi_{init}=0.23$				
$w_{init}=2.1$	0.039	0.549	0.074	0.513
$e=1$				
$\Phi_{init}=0.27$				
$w_{init}=1.8$	0.041	0.589	0.055	0.572
$e=0.5$				
$\Phi_{init}=0.27$				
$w_{init}=1.8$	0.036	0.611	0.059	0.577
$e=1$				
$\Phi_{init}=0.29$				
$w_{init}=0$	0.031	0.288	0.056	0.278
$e=1$				
$\Phi_{init}=0.46$				
$w_{init}=0.8$	0.040	0.506	0.062	0.482
$e=0.5$				
$\Phi_{init}=0.46$				
$w_{init}=0.8$	0.042	0.534	0.062	0.511
$e=1$				

Il devient ainsi possible de localiser sur le diagramme hydro-textural les couples (w_{mono}, Φ_{mono}) marquant la saturation de la surface accessible par une monocouche moléculaire d'eau et les couples $(w_{pendul}, \Phi_{pendul})$ signifiant l'apparition d'eau libre susceptible de former des liaisons capillaires et marquant la fin du domaine hygroscopique et l'entrée dans le domaine pendulaire.

La figure 2.25 confirme que ces teneurs en eau particulières (w_{mono} et w_{pendul}) ont une valeur qui est indépendante de l'éclatement des échantillons. Surtout, ces dernières sont identiques (à l'erreur de mesure liée à la sensibilité de la méthode) quelle que soit la compacité initiale des échantillons où celle prise lors de la transition entre les différents domaines.

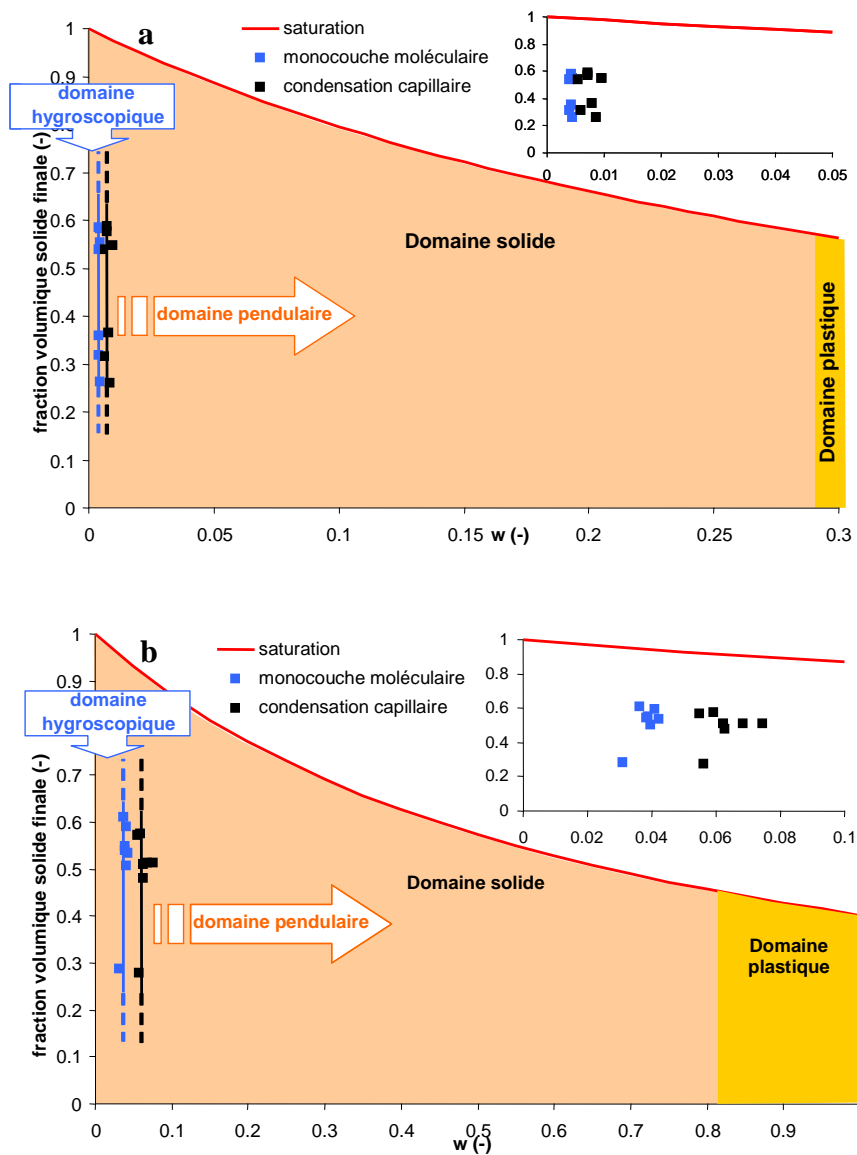


Figure 2. 24. Localisation du domaine hygroscopique et de la transition vers le domaine pendulaire sur le diagramme hydro-textural. a) kaolin, b) cellulose microcristalline

Dans les conditions d'élaboration des échantillons précisées dans la section 2.2.2.2.1., la cellulose microcristalline présente un domaine hygroscopique s'étendant jusqu'à une teneur en eau voisine de 6,2%. La saturation de la surface disponible par une monocouche moléculaire d'eau intervient pour une teneur en eau moyenne de 3,8% quelle que soit la compacité. Ceci signifie que la compaction du milieu n'est pas suffisante pour faire diminuer significativement la surface spécifique accessible aux molécules d'eau et donc la teneur en eau de saturation par une monocouche moléculaire. Au-delà de 6,2%, l'eau va être sous forme d'eau libre susceptible de générer des liaisons capillaires entre les particules solides. On est alors dans le domaine pendulaire tel que décrit par Newitt et Conway-Jones (1958). Concernant le kaolin, les mêmes remarques peuvent être réalisées, à la nuance près que les teneurs en eau de transition sont extrêmement faibles et rapprochées. Dans nos conditions expérimentales, la monocouche moléculaire permettant la saturation de la surface libre apparaît pour une teneur en eau égale à 0,4%. La fin du domaine hygroscopique intervient pour une teneur en eau moyenne de 0,7% au-delà de laquelle l'eau peut former des ponts capillaires.

2.3.3. Caractérisation texturale du milieu par drainage et imbibition

Les essais de drainage et d'imbibition réalisés à la boîte de Richards permettent de déterminer les teneurs en eau pour lesquelles les phases fluides sont connexes au sein des compacts et également de suivre les variations texturales qu'ils subissent lors de l'augmentation de la succion.

2.3.2.1. Modifications hydro-texturales au cours des cycles drainage / imbibition

Les essais de drainage et d'imbibition consistent à mesurer à l'équilibre, pour différentes succions imposées, l'évolution de la teneur en eau et du volume de l'échantillon. Les chemins de drainage et d'imbibition peuvent alors être représentés au sein du diagramme hydro-textural (figure 2.26). Pour le kaolin et la cellulose, et ce quelle que soit la compacité initiale de l'échantillon, la densification subi pendant la phase de drainage est partiellement réversible. Lors de la phase d'imbibition lui succédant, l'échantillon va suivre, sur le diagramme hydro-textural, un « chemin » superposable à celui du drainage. Néanmoins, il ne retrouvera jamais son état initial et présentera en fin d'imbibition une compacité supérieure et une teneur en eau inférieure à celle de l'état initial. Comme c'était déjà le cas au cours du

phénomène de séchage, les deux produits vont présenter un comportement différent au cours des processus étudiés ici.

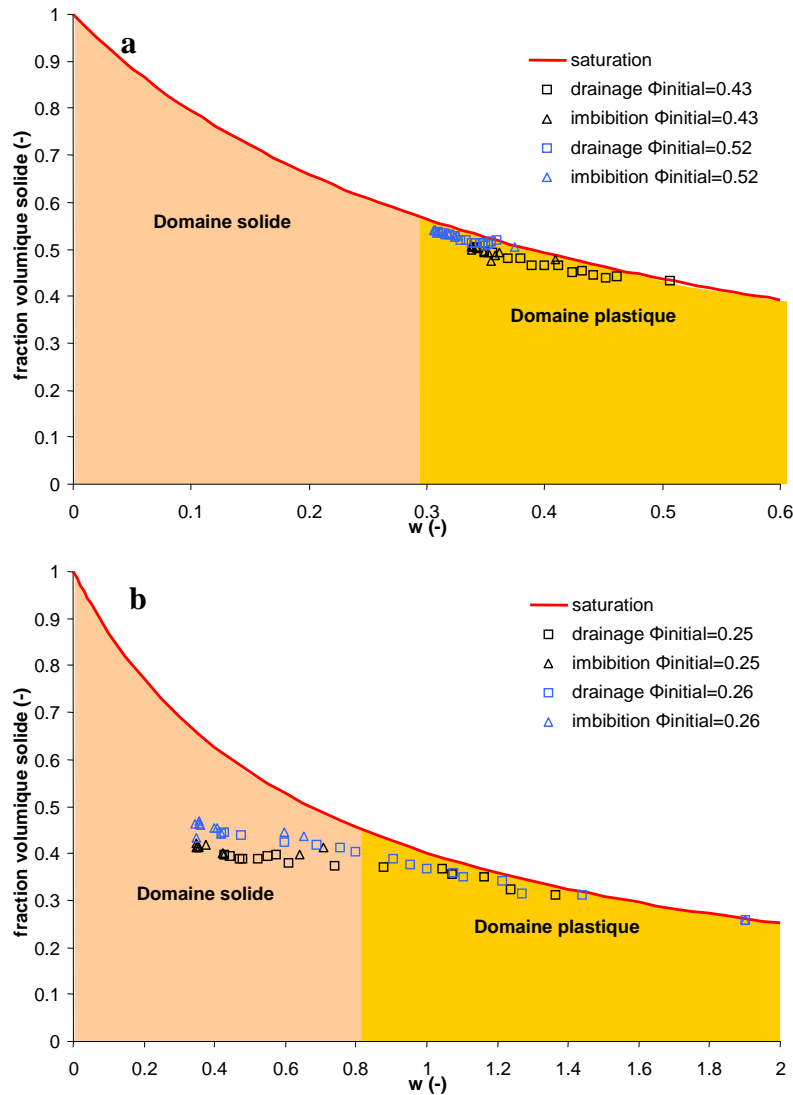


Figure 2. 25. Modifications texturales du milieu au cours de cycles de drainage / imbibition
a) kaolin, b) cellulose microcristalline

Concernant la cellulose microcristalline, la contrainte exercée par la succion sur l'échantillon permet de sortir du domaine plastique. L'échantillon se désature et sa compacité varie sensiblement jusqu'à une teneur en eau (proche de 45%) pour croître de manière plus intense au delà. On retrouve alors l'allure de la courbe suivie par l'échantillon au cours du séchage (figure 2.22b). Concernant le kaolin, la compacité obtenue pendant le drainage à l'issue du domaine plastique est telle que la succion imposée n'est plus suffisamment élevée pour entraîner la désaturation d'un échantillon dont le diamètre des pores est devenu trop étroit.

Conformément à ce que les essais de séchage ont montrés (figure 2.22a), la fraction volumique atteinte pour une teneur en eau égale à la limite de plasticité représente une transition de blocage interdisant la poursuite du phénomène de réarrangement des particules. Ainsi, les phases de drainage et d'imbibition s'effectuent (aux erreurs de mesure près) sur un chemin très voisin de la courbe de saturation. On observe cependant, pour les deux produits étudiés, une augmentation de leur compacité initiale à l'issue de la phase de drainage.

2.3.2.2. Obtention des couples (w_i, Φ_i) et (w_r, Φ_r) par le tracé des courbes de rétention de l'humidité

Les courbes de rétention de l'humidité peuvent être tracées pour chaque produit et chaque compacité testée grâce à la mesure de la teneur en eau volumique (θ) donnée par la relation 2.23 :

$$\theta = \frac{V_w}{V} = \frac{m_h - m_s}{\rho_w^* V} \quad (2.23)$$

où m_h et V représentent respectivement la masse humide et le volume mesuré à l'équilibre, m_s est la masse sèche déterminée par étuvage en fin de cycle drainage / imbibition, et ρ_w^* est la masse volumique réelle du fluide considéré.

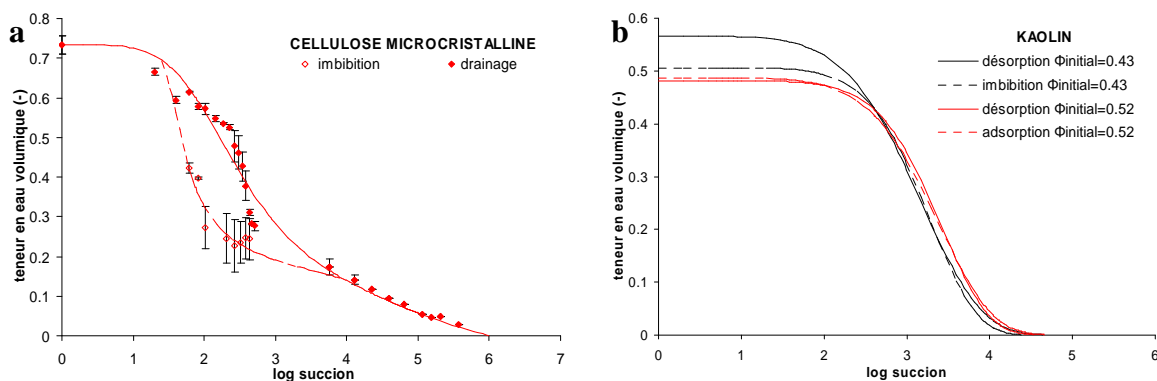


Figure 2. 26. Courbes de rétention de l'humidité. a) mise en évidence du phénomène d'hystérèse, b) influence de la compacité sur l'allure des courbes

La figure 2.27a présente les résultats complets d'un cycle drainage / imbibition mené sur un échantillon de cellulose microcristalline dont la fraction volumique initiale est de 0,26. Les

résultats expérimentaux sont très convenablement représentés par le modèle de Fredlung et Xing (éq. 2.21). Conformément à la théorie, la teneur en eau à une succion donnée est plus grande en drainage qu'en imbibition ce qui permet de retrouver le phénomène d'hystérèse classiquement décrit dans la littérature. La figure 2.27b, présentant les résultats pour le kaolin, permet également de retrouver un phénomène en accord avec les données bibliographiques. On constate en effet que l'augmentation de la compacité initiale entraîne une diminution du volume poral qui va se traduire par un abaissement de la teneur en eau pour les faibles succions. Cette augmentation de la compacité des échantillons n'entraîne cependant pas de modifications significatives aux succions élevées.

L'analyse graphique décrite au paragraphe 2.2.2.3.4 permet d'accéder à la teneur en eau d'entrée d'air (w_i) et à la teneur en eau résiduelle (w_r), le suivi textural en cours d'essai permettant de leur associer les valeurs de fraction volumique solide correspondantes. L'ensemble de ces résultats figure dans le tableau 2.8.

Tableau 2. 8. Tableau récapitulatif des valeurs des couples (w_r, Φ_r) et (w_i, Φ_i)

KAOLIN				
	w_r	Φ_r	w_i	Φ_i
$\Phi_{init}=0.43$				
$w_{init}=0.506$	0.013	0.539	0.352	0.496
drainage				
$\Phi_{init}=0.43$				
$w_{init}=0.506$	0.017	0.538	0.330	0.512
imbibition				
$\Phi_{init}=0.52$				
$w_{init}=0.36$	0.019	0.583	0.316	0.533
drainage				
$\Phi_{init}=0.52$				
$w_{init}=0.36$	0.019	0.582	0.301	0.547
imbibition				
CELLULOSE MICROCRISTALLINE				
	w_r	Φ_r	w_i	Φ_i
$\Phi_{init}=0.24$				
$w_{init}=2.162$	0.288	0.451	1.024	0.364
drainage				
$\Phi_{init}=0.24$				
$w_{init}=2.162$	0.387	0.401	1.506	0.308
imbibition				
$\Phi_{init}=0.26$				
$w_{init}=1.901$	0.211	0.471	0.888	0.387
drainage				
$\Phi_{init}=0.26$				
$w_{init}=1.901$	0.348	0.420	1.265	0.340
imbibition				

Le positionnement de ces teneurs en eau particulières au sein du diagramme hydro-textural permet de préciser l'état de l'eau dans les échantillons (figure 2.28). Lors du mouillage d'un échantillon, après la condensation capillaire et l'entrée dans le domaine pendulaire, l'eau va former des ponts capillaires entre les particules constitutives de l'échantillon. Néanmoins, elle n'établira une véritable connexité qu'à partir de la teneur en eau résiduelle délimitant l'entrée dans le domaine funiculaire et dont on peut constater la dépendance avec la fraction volumique solide pour des valeurs de cette dernière inférieures à 0.5.

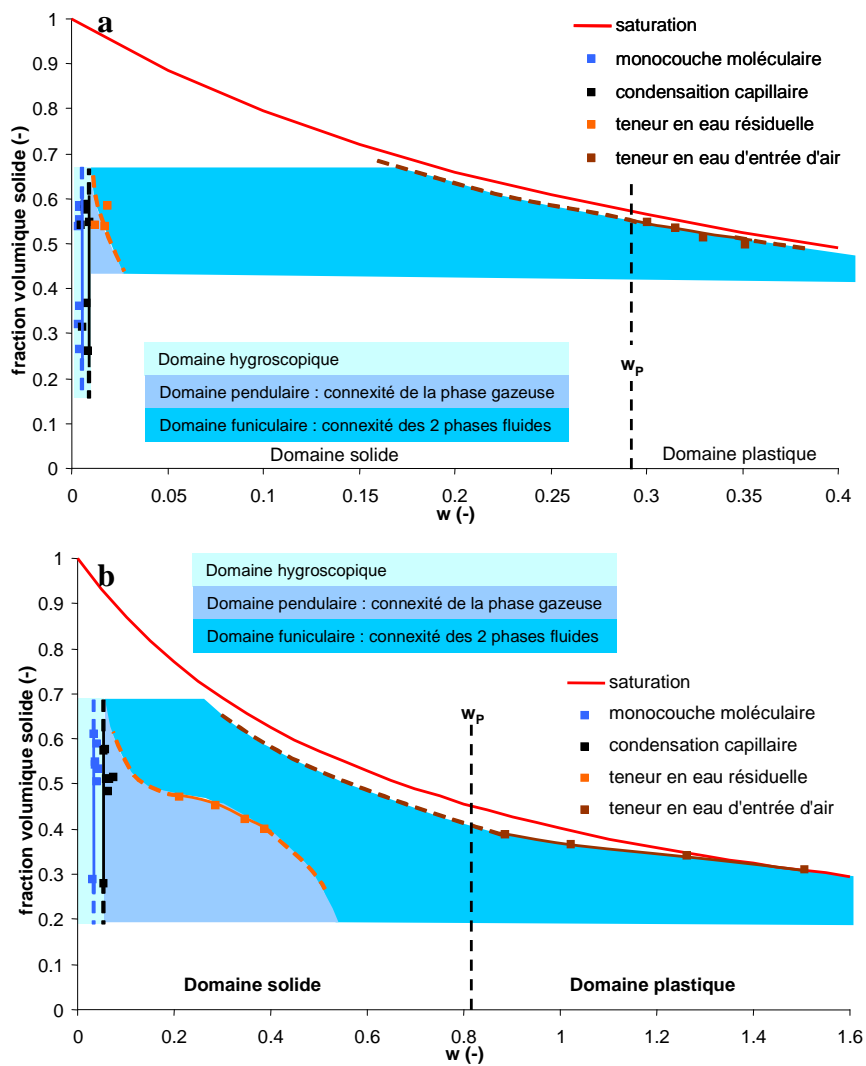


Figure 2. 27. Représentation des états de l'eau au sein du diagramme hydro-textural, a) kaolin, b) cellulose microcristalline

Au-delà de cette nouvelle transition débute le domaine funiculaire où les deux phases fluides, (liquide et gaz) sont connexes au sein de l'échantillon. Cet état perdure jusqu'au franchissement de la limite marquant l'entrée d'air au-delà de laquelle l'eau demeure, bien

évidemment, une phase continue mais à partir de laquelle l'air ne sera présent dans l'échantillon que sous forme occluse. On peut du reste remarquer que, quel que soit le produit, cette transition s'effectue pour un degré de saturation en liquide proche de 90%. Cette valeur de saturation est identique à celle de l'optimum Proctor et permet d'envisager un lien entre la teneur en eau marquant la perte de connexité de la phase gazeuse et l'optimum de compacité Proctor. Cette hypothèse corrélant le seuil de percolation de la phase gazeuse au maximum de densification (liée à l'interaction capillaire) sera approfondie dans la quatrième partie de ce manuscrit. Au-dessus de la teneur en eau d'entrée d'air, le milieu se remplit progressivement de liquide pour rejoindre la courbe de saturation.

Cependant, les zones représentées ne le sont qu'à titre indicatif. Le fait de subir, et non de maîtriser, les variations texturales lors des essais de séchage ou de drainage / imbibition ne nous a pas permis de définir les limites pour l'ensemble des valeurs de fraction volumique solide. La durée des essais associée à l'erreur de mesure ne nous autorise pas à aller plus avant dans l'exploration du diagramme hydro-textural. Il faut donc considérer ces premiers résultats comme un cadre générique pour une étude plus approfondie des transitions d'états de l'eau au sein du diagramme hydro-textural.

2.4. SYNTHÈSE

Le diagramme hydro-textural permet une représentation graphique des états d'un milieu granulaire humide. Sa construction est relativement aisée puisqu'elle repose sur la détermination de trois grandeurs (deux masses et un volume) qui suffisent à elles seules à décrire les aspects extensifs du milieu. A l'échelle d'un volume élémentaire représentatif, la détermination des masses solides et liquides suffisent à son élaboration. Il constitue un outil théorique d'intérêt pour situer les propriétés du milieu en cours de séchage, d'essais de drainage / imbibition ou de mise en forme par voie humide. Durant ce chapitre, nous l'avons enrichi de données supplémentaires, teneur en eau et compacités particulières, afin de mieux comprendre les processus impliqués lors de la texturation. Dans un premier temps nous y avons fait figurer les différentes limites de consistance et plus précisément la limite de plasticité qui permet d'identifier la cause de la transition au-delà de laquelle l'allure des cinétiques de séchage, l'évolution du processus de retrait et celle des « chemins » de séchage et de drainage vont se trouver changés. Un autre « calque » que nous avons souhaité superposer au diagramme hydro-textural est relatif à la détermination des états de l'eau au sein de la matrice granulaire. A la suite de l'étude d'un phénomène de sorption de l'eau, il nous a été possible de définir une zone pour laquelle l'eau se trouve uniquement présente sous forme hygroscopique. Néanmoins, ces derniers essais fournissent également une information sur la teneur en eau permettant la formation de ponts capillaires et donc l'entrée dans le domaine pendulaire. A ces deux régions du diagramme il convient d'adjoindre le seuil de percolation liquide qui est la teneur en eau à partir de laquelle l'eau devient connexe. C'est le domaine funiculaire dont les limites ont pu être fournies à l'issue de cycles drainage / imbibition par l'étude des courbes de rétention de l'humidité. Il a par ailleurs été montré que la limite supérieure de cette zone, la teneur en eau d'entrée d'air, dont la valeur de saturation en eau est égale à 90%, pourrait correspondre à l'optimum Proctor défini en géotechnique par un optimum de densification du milieu.

Cette description des états pris par les milieux granulaires humides souffre cependant du fait que les limites des différentes zones n'ont pas pu entièrement être définies. Ceci tient au fait que les limites hydriques ne peuvent être déterminées de façon systématique pour toutes les compacités, celle-ci étant subies plus que maîtrisées au cours des essais. Il faudrait continuer l'exploration pour finaliser l'intérêt d'une telle représentation. Néanmoins, les informations reportées sur le diagramme vont être utilisées dans le cadre de la description du phénomène d'agglomération au cours du mouillage d'une poudre dans un mélangeur.

2.5. BIBLIOGRAPHIE

- Atterberg, A. (1911). Die Plastizität der Tone. *Internationale Mitteilungen Für Bodenkunde*, 1, 10-43
- Bohner, M., et Baroud, G. (2005). Injectability of calcium phosphate paste. *Biomaterials*, 26, 1553-1563.
- Castel, B. (1995). Mise en forme des solides, Aspects théoriques. *Techniques de l'Ingénieur*, traité Opération unitaires, article J 3 380.
- Coussy, O., & Fleureau, J.M. (2002). *Mécanique des sols non saturés*. Paris : Hermès Sciences Publications.
- Delage, P., & Cui, Y.J. (2000). L'eau dans les sols non saturés. *Techniques de l'Ingénieur*, Traité structure et gros œuvre, article C301.
- Farell, E., Schuppener, B., Wassing, B. (1997). ETCS Fall-cone study. *Ground Engineering*, 30(1), 33-36.
- Fredlund D.G. and Xing A. (1994). Equation for the soil-water characteristic curve. *Canadian Geotechnical Journal*, 31, 521-532.
- Geldart, D. (1973). Types of Gas Fluidisation. *Powder technology*, 7, 285-292.
- Houlsby, G.T. (1982). Theoretical analysis of the fall cone test. *Geotechnique*, 32, 111-118.
- Hillel, D. (1984). *L'eau et le Sol*. Louvain-la-Neuve : Cabay.
- Jannot, Y. (2003). *Isothermes de sorption : modèles et détermination*. Extrait le 30 Avril 2007 de <http://www.thermique55.com/principal/sorption.pdf>
- Jefferson, I., Rogers, C. (1998). Liquid limit and the temperature sensitivity of clays. *Engineering Geology*, 49, 95-109.
- Kaosal, T. (2007). *Contribution à la caractérisation et à l'aptitude à la deshydratation de boues résiduelles urbaines*. Thèse de Doctorat. Université Montpellier II
- Kunii, D. and O. Levenspiel (1991). *Fluidisation engineering* (2nd Ed). Boston : Butterworth-Heinemann.
- Kretschmer, H. (1996). Koernung und Konsistenz. In H.P. Blume, P. Felix-Henningsen, W.R. Fischer, H.G. Frede, R. Horn, K. Stahr (Eds.), *Handbuch der Bodenkunde*, (chapter 2.6.1.1.). Kiel : Ecomed.
- Magnan, J.P. (1997). Description, identification et classification des sols. *Techniques de l'Ingénieur*, Traité de construction, article C 208.

- Mueller, L., Schindler, U., Fausey, N.R., Lal, R. (2003). Comparison of methods for estimating maximum soil water content for optimum workability. *Soil and Tillage research*, 72, 9-20.
- Mussy, A., & Soutter, M. (1993). *Physique du sol*. Lausanne : Edition Tec et Doc.
- Newitt, D.M., Conway-Jones, J.M. (1958). A contribution to the theory and practice of granulation. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 36, 422-442.
- Norme française NF P 94-051 (1993). *Détermination des limites d'Atterberg. Limite de plasticité au rouleau*.
- Norme française NF P 94-052-1 (1995). *Détermination des limites d'Atterberg. Limite de liquidité. Méthode du cône de pénétration*.
- Proust, C., Jullien, A., Le Forestier, L. (2004). Détermination indirecte des limites d'Atterberg par gravimétrie dynamique. *C.R. Geoscience*, 336, 1233-1238.
- Ruiz, T. (2007). Model of drying with ideal shrinkage for the constant drying rate period, 11ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, 09-11.10.07, St Etienne, France.
- Rouquerol, F., Luciani, L., Llewellyn, P., Denoyel, R., Rouquerol, J. (2003). Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'Ingénieur*, traité Opération unitaires, article P 1050.

Chapitre 3 : étude de l'évolution texturale d'un milieu granulaire soumis à un malaxage

L'objectif principal de ce chapitre est de mettre en place un cadre théorique permettant l'étude de l'évolution texturale et granulométrique d'un mélange de poudre et d'eau au cours du phénomène d'agglomération. Cette étude qui se base notamment sur les outils développés au chapitre 2, et principalement le diagramme hydro-textural, s'attache à décrire les phénomènes à deux échelles d'observation : l'échelle de l'agglomérat et l'échelle du lit d'agglomérats.

A l'échelle de l'agglomérat, une analyse couplant évolution dimensionnelle et texturale se propose de montrer que la phase de coalescence des agglomérats est de type fractale. A l'échelle du lit d'agglomérat, on montre que les variations texturales ne sont pas aléatoires et obéissent à une phénoménologie reproductible d'un produit à l'autre. L'influence des paramètres opératoires est également étudiée à chacune des échelles d'observation dans la limite des capacités technologiques de nos appareillages. Ces résultats sont établis pour les trois matières premières précédemment décrites. La recherche de phénomènes présentant une classe d'universalité pour des milieux conformes aux hypothèses de travail est systématiquement préférée à la mise en lumière de particularismes dont la portée intégrative est par définition limitée.

Enfin, nous verrons comment les outils et la méthodologie développée au cours de cette partie permettent également de caractériser la transition pâteuse qui marque le passage d'un régime d'agglomérat constitué d'éléments discrets à un régime pâteux continu.

3.1. CADRE DESCRIPTIF DES MILIEUX GRANULAIRES

Le procédé d'agglomération humide s'initie par une étape de mouillage / malaxage au cours de laquelle les particules solides vont être mise en contact avec une phase liquide. Les mouvements du mobile du malaxeur vont avoir pour effet d'entraîner l'homogénéisation du liant additionné mais également d'induire la rencontre des particules solides humidifiées qui vont alors pouvoir s'agglomérer progressivement au cours de l'opération. Ainsi, le mouillage de la poudre initialement sèche se traduit par un changement d'échelle de « l'élément représentatif » qui caractérise la structure de base du mélange (figure 3.1).

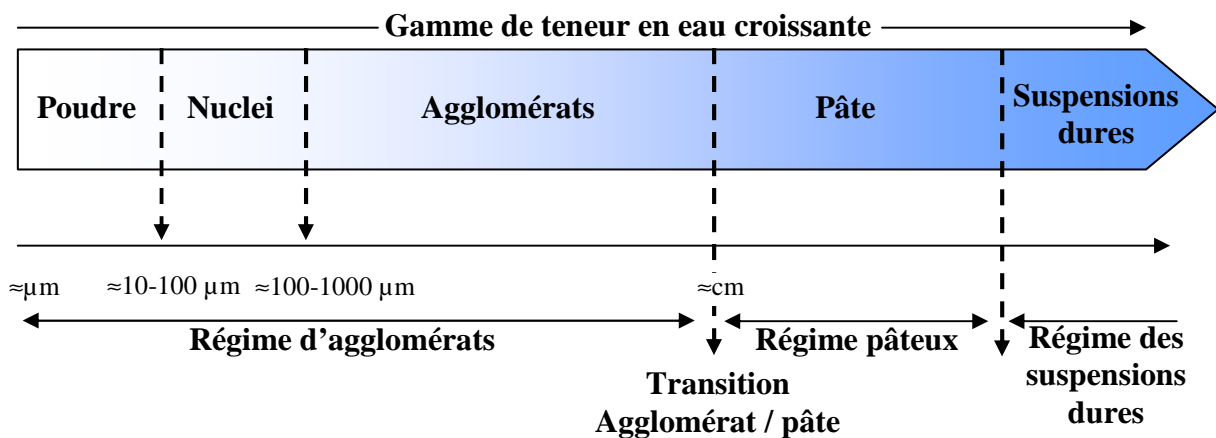


Figure 3. 1. Changement d'échelle du milieu en cours de mouillage pendant une opération de granulation humide

Conformément à la description d'Iveson *et al.* (2001) le mouillage du lit de poudre va entraîner la formation de nuclei dont la taille dépend d'un certain nombre de facteurs tels que la taille des particules et des gouttes de liquide mais aussi de paramètres opératoires comme le mode de distribution du liquide à la surface des particules. Généralement, les nuclei formés sont de taille microscopique (Wildeboer, 2005). Ces structures vont ensuite s'associer par coalescence ou par layering afin de générer des agglomérats d'échelle supérieure, dont la taille caractéristique s'étend de plusieurs centaines de microns à quelques millimètres. Au cours des phases de mouillage conduisant à la formation des nuclei et des agglomérats, le milieu se présente, à l'échelle globale du lit, sous la forme d'un ensemble composé d'éléments discrets : c'est le *régime d'agglomérats*. Une continuité n'apparaîtra que pour les mouillages plus élevés permettant la formation d'une pâte dont le volume est néanmoins limité par l'action de cisaillement du malaxeur : c'est le *régime pâteux*. L'échelle caractéristique de la pâte dépend de la taille du bol du mélangeur et de l'intensité du

cisaillement généré en son sein. Néanmoins pour un appareillage de laboratoire alimenté avec des quantités inférieures au kilogramme, les morceaux sont de l'ordre du centimètre. La transition agglomérat / pâte s'effectue sur une zone intermédiaire. Enfin, pour des teneurs en eau supérieures à la limite de liquidité du produit, une réelle continuité du milieu à l'échelle globale se manifestera et caractérisera l'entrée dans le domaine des suspensions dures (Coussot et Ancey, 1999). Les teneurs en eau nécessaires à cette transition étant bien supérieures à celles utilisées en granulation humide, ce domaine ne sera donc pas étudié dans ce travail.

Cette modification de l'état du mélange au cours du mouillage se traduit par l'évolution des paramètres morpho-granulométriques des composants du milieu (successivement la poudre, les nuclei et enfin les agglomérats et les morceaux de pâtes) ainsi que des caractéristiques hydro-texturales aux deux échelles d'observation considérées : l'échelle d'une entité constitutive du mélange et l'échelle du mélange. La première partie de cette section va consister en la définition précise des variables permettant la description du milieu aux deux échelles considérées. Ces dernières étant néanmoins dépendantes des conditions d'élaboration, une brève description des paramètres relatifs au procédé de mise en forme sera proposée dans un second temps.

3.1.1 Définition des variables descriptives du milieu

D'un point de vue strictement dimensionnel, chaque entité constitutive du mélange se caractérise par un diamètre équivalent dont la détermination intègre le fait que la forme des agglomérats s'écarte sensiblement de celle d'une sphère. La prise en compte d'un nombre d'éléments statistiquement représentatifs et la mesure de leurs diamètres inscrits et circonscrits donne accès, au travers du diamètre équivalent, à la répartition granulométrique des agglomérats. Elle est caractérisée par les paramètres suivants :

- les d_{25} , d_{50} et d_{75} qui représentent les diamètres équivalents des sphères auxquelles respectivement 25%, 50%, et 75% du nombre d'agglomérats est inférieur,
- un paramètre de dispersion granulométrique (DP) donné par l'équation 3.1 :

$$DP = \frac{d_{75} - d_{25}}{d_{50}} \quad (3.1)$$

La forme des agglomérats, également susceptible d'évoluer au cours du mouillage, peut être caractérisée par la prise en compte d'un facteur de forme comme la sphéricité ($\Psi = A_s / A_p$) qui est définie comme étant le rapport entre la surface de la sphère (A_s) ayant le même volume que la particule étudiée et la surface (A_p) de cette particule (Zou et Yu, 1996).

D'un point de vue textural, les modifications subies au cours des mouillages successifs pourront être prises en considération par le suivi de la fraction volumique à l'échelle considérée (agglomérats, lits d'agglomérats, pâte). Lorsque l'on se place à l'échelle des agglomérats, la fraction volumique solide au sein des agglomérats (Φ_a) est donnée par :

$$\Phi_a = \frac{V_s}{V_a} \quad (3.2)$$

où V_a et V_s représentent respectivement le volume d'un agglomérat et le volume de solide qu'il contient.

La saturation (S_a) en liquide à l'intérieur des agglomérats est donnée par :

$$S_a = \frac{V_w}{V_v} = \frac{V_w}{V_a - V_s} \quad (3.3)$$

où V_w et V_v sont respectivement le volume d'eau et le volume des vides constituant l'agglomérats.

La mesure de Φ_a , w et S_a permet de définir l'état hydro-textural moyen d'un agglomérat. La moyenne de ces grandeurs sur une population d'agglomérats représentative, permet de définir l'état hydro-textural (moyen) des agglomérats.

Pour ce qui est de l'évolution texturale à l'échelle du lit d'agglomérats (que nous qualifierons d'échelle vrac), la fraction volumique du lit vrac (Φ_v) est donnée par :

$$\Phi_v = \frac{V_s}{V} \quad (3.4)$$

où V constitue un Volume Élémentaire Représentatif (VER). Le VER du lit vrac doit être d'une dimension compatible avec l'échelle de la mesure et supérieur à la taille caractéristique de la plus petite échelle de discontinuité (taille des grains). Dans ce volume, les

représentations des phénomènes doivent être conformes à ce qui se déroule à l'échelle globale du milieu vrac. Conformément aux données de la littérature (Leunberger 1994 ; Charonnat, 1999) la consistance d'un mélange à l'échelle du lit peut également être suivie en ligne par l'évolution de la puissance consommée par le malaxeur. Dans le VER défini précédemment, la saturation (S_v) en liquide est donnée par :

$$S_v = \frac{V_w}{V_v} = \frac{V_w}{V - V_s} \quad (3.5)$$

où les variables ont la même signification que dans l'équation 3.3 à la nuance qu'elles s'expriment dans l'élément hétérogène de volume V .

Au sein du volume V peut être définie la fraction volumique d'agglomérats (X_a) qui représente le rapport du volume des agglomérats sur celui du VER (éq 3.6) :

$$X_a = \frac{V_a}{V} \quad (3.6)$$

Grâce à cette définition, et en stipulant que le milieu vrac est uniquement constitué d'agglomérats homogènes quant à la distribution des trois phases (solide, liquide, gaz) et que toute l'eau est contenue au sein des agglomérats, la fraction volumique du lit vrac peut alors être déduite :

$$\Phi_v = \frac{V_a}{V} \cdot \frac{V_s}{V_a} = X_a \cdot \Phi_a \quad (3.7)$$

Cette hypothèse de localisation spécifique de l'eau au sein des agglomérats et non entre eux est totalement corroborée par l'expérience.

3.1.2 Description des paramètres liés au procédé de malaxage

Les caractéristiques, tant texturales que morpho-granulométriques, vont être dépendantes des paramètres liés à la fois au produit et au procédé. Deux catégories de paramètres sont ainsi pris en considération : les paramètres opératoires et les paramètres de formulation. Le tableau 3.1 recense ceux que nous prendrons en compte dans la suite de ce manuscrit.

Les aspects relatifs à la formulation concernent évidemment aussi bien le choix du solide à agglomérer que celui du liquide qui va lier les particules entre elles. Parmi les propriétés des particules natives susceptibles d'influer sur les caractéristiques des agglomérats, on peut bien évidemment recenser toutes celles concernant les aspects morpho-granulométriques mais également leur masse volumique (ρ_s^*). La masse volumique du liquide (ρ_w^*) est également importante puisqu'elle va influencer, tout comme sa tension superficielle (σ) sur la valeur de la longueur capillaire ($L_c = \sqrt{\sigma/\rho_w^*g}$) qui définit la longueur caractéristique en dessous de laquelle les effets capillaires sont plus intenses que l'action gravitaire.

Tableau 3. 1. Principaux paramètres du procédé de malaxage étudiés

PARAMETRES DE FORMULATION	PARAMETRES OPERATOIRES
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Liés au milieu granulaire : <ul style="list-style-type: none"> - d_{50}, DP - forme des particules - densité réelle du solide ▪ Liés au liant liquide : <ul style="list-style-type: none"> - tension superficielle - masse volumique à 25°C 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Vitesse de rotation de la pâle ▪ Mode d'administration du liant ▪ Nature du cycle de malaxage : continu / discontinu

Les paramètres opératoires discutés dans cette étude sont relatifs à ceux d'un mélangeur planétaire dont une description plus précise est fournie dans la section 3.2 de ce chapitre. Une attention toute particulière est portée à l'influence de la vitesse de rotation du mobile, au mode d'administration du liant (par versement ou par pulvérisation), ainsi qu'à la nature du cycle de malaxage qui modifie indirectement la durée du mélange et le débit d'alimentation en liant.

3.2. MATERIELS ET METHODES

3.2.1 L'opération de malaxage

L'appareillage utilisé est un mélangeur de type planétaire Kenwood Major 1200 (figure 3.2) doté d'un bol de capacité maximale de 6 litres et équipé d'un mobile d'agitation dont les dimensions sont précisées figure 3.3a.

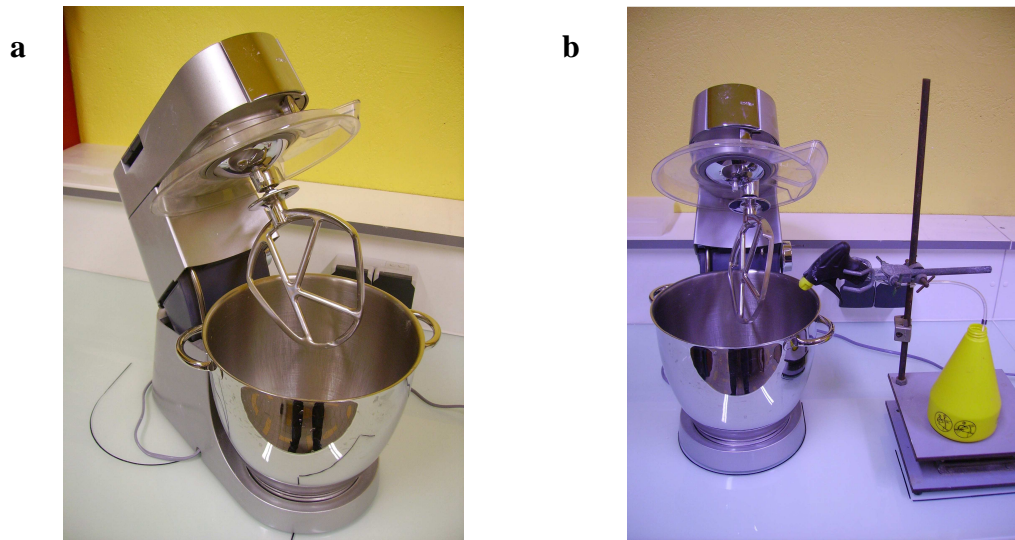


Figure 3. 2. Mélangeur planétaire Kenwood Major 1200, a) équipé de sa pâle en K, b) en configuration permettant la pulvérisation du liquide

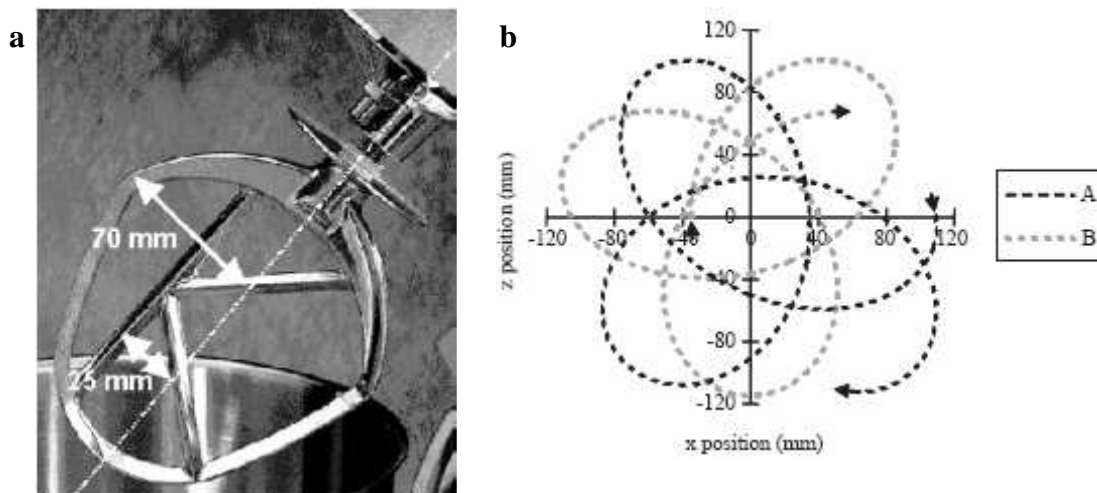


Figure 3. 3. a) dimensions du mobile d'agitation, b) trajectoire du mobile au sein du bol avec A et B représentant les deux arêtes opposées de la pâle d'agitation (Laurent, 2005)

L'utilisation d'un tel appareillage se justifie par le fait que les mélangeurs planétaires sont couramment utilisés à l'échelle du laboratoire pour étudier l'agglomération humide. Notre choix s'est plus spécifiquement orienté sur ce dernier dans la mesure où Laurent (2005) a proposé une étude complète sur les écoulements se tenant en son sein au cours de l'opération de granulation humide. Ce dernier a d'ailleurs décrit de manière très précise la position des deux points diamétralement opposés de la pâle (A et B) au cours d'une rotation complète autour de son axe principal (figure 3.3b). Le mobile d'agitation va effectuer un mouvement planétaire suivant deux axes de rotation : le premier mouvement de rotation s'effectue autour de l'axe de symétrie du bol, le second autour de l'axe même de la pâle d'agitation. Le mobile d'agitation revient à sa position initiale après trois rotations autour de son axe principal au cours desquelles il aura effectué dix rotations autour de son axe propre.

Afin d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur l'évolution hydro-texturale et morpho-granulométrique du mélange, différentes conditions de mise en œuvre du mélange sont testées. Quoiqu'il en soit, les milieux étudiés sont toujours des mélanges entre une phase liquide représentée par de l'eau distillée, une phase solide qui est soit de la poudre de kaolin, de cellulose microcristalline ou de phosphate de calcium, et une phase gazeuse (air + vapeur d'eau). La charge de matière sèche est le seul paramètre maintenu constant, elle est fixée à 200 g.

3.2.1.1 Description du cycle de malaxage discontinu

La figure 3.4 représente les différentes phases d'un cycle de malaxage discontinu et les variations massiques au sein du bol qui y sont associées. A partir des 200 g de matière sèche préalablement introduit, une première phase de mélange d'une durée de trois minutes va permettre l'incorporation de la quantité d'eau distillée permettant l'obtention d'un mélange dont la teneur en eau a initialement été déterminée. Le mode d'incorporation du liquide de mouillage doit permettre un apport constant en liquide sur l'intégralité des trois minutes de cette première phase. Le débit d'incorporation du liquide dépend évidemment de la teneur en eau ciblée. Il est donné par la relation : $Q(w)=qw$ où Q est le débit (ml.min^{-1}) et q une constante issue du rapport de la masse sèche introduite dans le bol sur la durée de la phase de mélange. Sa valeur est de $66,7 \text{ ml.min}^{-1}$. A l'issue de cette phase de mélange, le malaxage est interrompu et les parois du bol sont raclées à l'aide d'une spatule. Vient ensuite la phase d'homogénéisation dont la durée est également de trois minutes. Au cours de cette dernière, le malaxage s'effectue sans apport d'eau, l'objectif étant d'assurer l'optimisation de la

répartition du liquide. La vitesse de rotation de la pâle, est la même au cours de ces deux phases successives. A la fin des trois minutes d'homogénéisation, le contenu du malaxeur est vidangé intégralement avant analyse. La matière adhérant aux parois à l'issue de la phase d'homogénéisation n'est pas prise en considération.

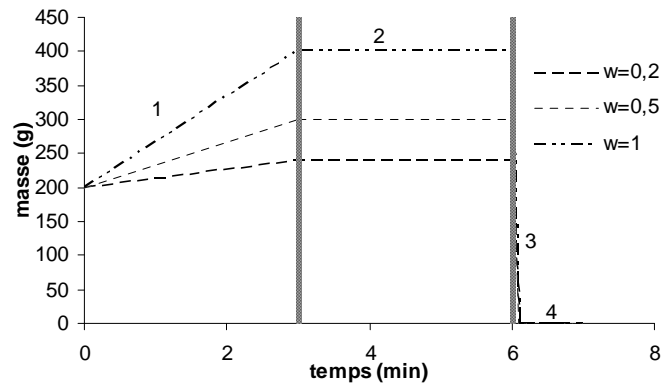


Figure 3. 4. Les différentes étapes du cycle de malaxage discontinu : 1) mélange, 2) homogénéisation, 3) vidange, 4) mesure

Les différentes phases du cycle, ainsi que leur durée, ont été déterminées à l'issue d'un travail d'optimisation antérieur réalisé au Laboratoire de Génie des Procédés, Eau et Bioproduits (LGPEB). Le même cycle de malaxage a par exemple été utilisé dans le cadre de la préparation de masses humides destinées à des opérations d'extrusion / sphéronisation (Galland *et al.*, 2005, 2007). La figure 3.5 permet par ailleurs d'observer que la teneur en eau réellement mesurée à l'issue de la vidange du bol correspond bien à la teneur en eau ciblée en début de malaxage. Ainsi, bien qu'assurant un renouvellement constant de la surface d'échange, le malaxage se déroule sans que l'évaporation du liquide soit significative. Par ailleurs, il est possible d'observer que pour des teneurs en eau adimensionnées supérieures à 0.1, le coefficient de variation est stable et adopte une valeur relativement faible. Il faut ici préciser que la teneur en eau adimensionnée constitue le rapport entre la teneur en eau réelle (w) et la teneur en eau maximale (w_{max}) ayant servi à l'élaboration des différentes masses humides (avec w_{max} respectivement égale à 0.84, 3.6 et 0.51 pour le kaolin, la cellulose microcristalline et le phosphate de calcium). A partir d'une teneur en eau adimensionnée de 0.1, tous les prélèvements effectués au sein du bol présentent la même teneur en eau caractérisant ainsi la bonne répartition de la phase liquide à l'ensemble du mélange. Pour les teneurs en eau inférieures, la disparité augmente ce qui témoigne de la difficulté à répartir les faibles quantités de liquide sur l'intégralité du mélange. Ainsi, des zones particulières du

mélange seront prioritairement mouillées. C'est dans ces zones que sont générés les nuclei qui constituent les structures de base de l'agglomération.

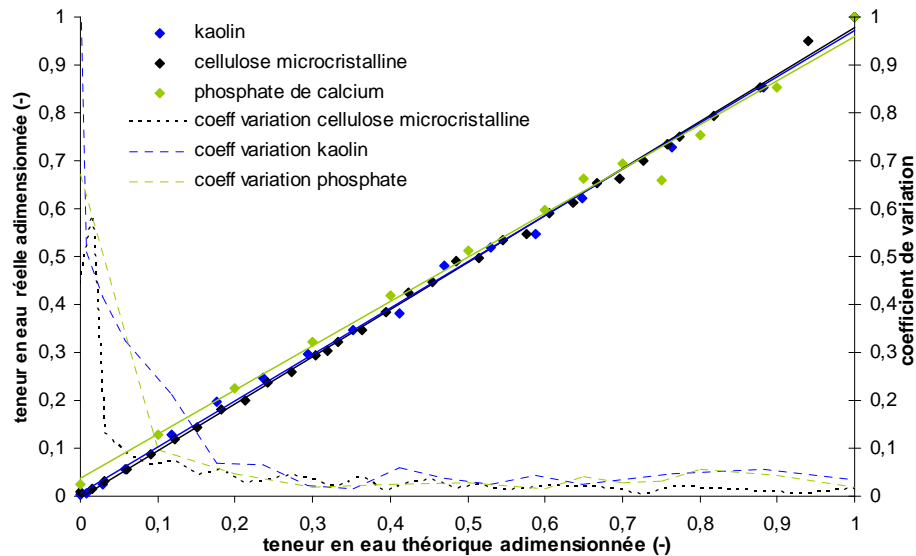


Figure 3. 5. Homogénéité de répartition de la phase liquide au sein du mélange à l'issue du cycle de malaxage

Au cours des essais réalisés suivant ce cycle de malaxage, trois vitesses de rotation de la pâle sont testées : 40, 70 et 140 rpm. Elles permettent d'explorer l'intégralité de la gamme de vitesse du mélangeur planétaire utilisé.

Deux modes d'incorporation du liquide sont testés : un mode de mouillage par versement et un mode de mouillage par pulvérisation.

Le mode de mouillage par versement consiste à introduire la quantité désirée d'eau par écoulement continu pendant les trois minutes de la phase de mélange. L'apport d'eau s'effectue donc sous la forme d'un filet liquide continu. Le mode de mouillage par pulvérisation consiste à projeter le liquide sous la forme de gouttelettes à partir d'une buse dont l'angle d'ouverture assure le mouillage de l'intégralité de la surface tout en évitant les parois (figure 3.2b). Les pulvérisations sont réparties sur l'intégralité des trois minutes de la phase de mélange afin d'assurer l'incorporation de la quantité d'eau fixée. Cette dernière est déterminée par suivi constant de la perte de masse du réservoir au sein duquel est prélevé le liquide de mouillage. Les volumes d'eau successivement pulvérisés sont reproductibles et représentent environ 1,3 ml. La distribution de taille des gouttes pulvérisées a été mesurée par analyse d'image et fournit les résultats présentés sur la figure 3.6. Les d_{25}^g , d_{50}^g et d_{75}^g (où d_i^g représente le diamètre des gouttes auquel $i\%$ de la population est inférieur) sont

respectivement égal à 0,21 - 0,3 et 0,42 mm. Ces valeurs sont certainement surestimées dans la mesure où les gouttes ont été mesurées après impact sur une plaque de verre. Son traitement par un agent hydrophobe réduit l'étalement de l'eau sur la surface mais n'empêche pas complètement le phénomène. Les diamètres mesurés se trouvent ainsi être supérieurs à ceux des gouttes réellement obtenues en sortie de pulvérisateur.

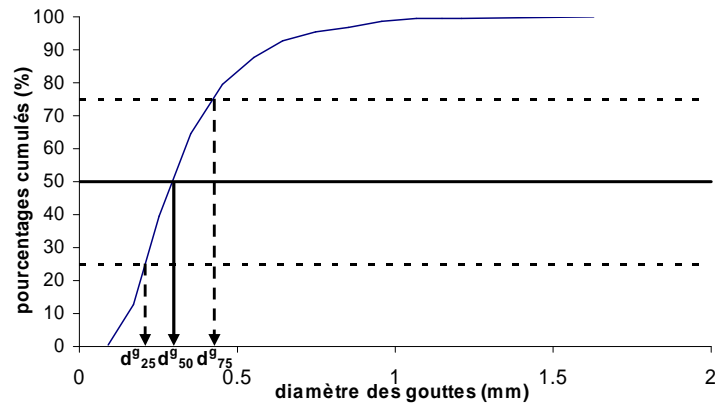


Figure 3. 6. Distribution de la taille des gouttes en sortie de la buse de pulvérisation

3.2.1.2 Description du cycle de malaxage continu

La figure 3.7 représente les différentes phases d'un cycle de malaxage continu et les variations massiques au sein du bol qui y sont associées.

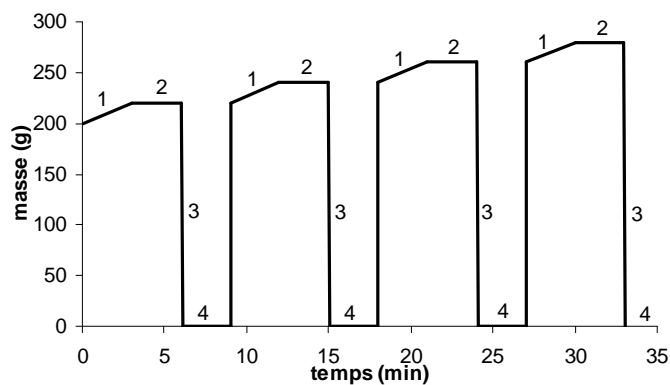


Figure 3. 7. Les différentes étapes du cycle de malaxage discontinu : 1) mélange, 2) homogénéisation, 3) vidange, 4) mesure

Quatre phases vont également se succéder au cours du cycle continu durant lequel la durée des phases de mélange et d'homogénéisation est de trois minutes. La différence principale qui

distingue les deux types de cycle réside dans le fait que les différents mélanges sont réalisés à partir du même échantillon de poudre. Ainsi, à l'issue de l'analyse du premier mélange, le milieu va être réintroduit dans le bol afin de permettre l'élaboration de milieux de teneur en eau croissante. De ce fait, la durée d'exposition aux contraintes de cisaillement sera d'autant plus élevée que la teneur en eau des milieux préparés augmente. Pour les essais continus, la vitesse de rotation de la pâle est fixée à 70 rpm et le mode d'incorporation du liquide s'effectue toujours par versement. Le débit d'incorporation du liquide à l'étape j est donné par la relation : $Q(w_j) = q(w_j - w_{j-1})$ où q est une constante égale à $66,7 \text{ ml.min}^{-1}$, w_j est la teneur en eau du mélange à réaliser et w_{j-1} la teneur en eau du mélange précédent. Du fait de la succession des différentes préparations, le débit liquide est toujours inférieur pour le cycle continu par rapport à celui du cycle discontinu. De plus, le choix de la teneur en eau des mélanges à réaliser est établi de sorte à pouvoir assurer un débit quasiment constant d'une préparation à l'autre. Ainsi, trois paramètres diffèrent par rapport au cycle discontinu : le temps de séjour de la masse sèche, la durée d'exposition aux contraintes de malaxage et le débit d'alimentation, constant au cours du malaxage continu.

3.2.1.3 Description de l'essai inverse

Cet essai consiste à élaborer un milieu granulaire humide en initiant le malaxage non pas à partir d'un produit sec mais plutôt à partir d'une pâte plus ou moins saturée en liquide. Cette dernière est préparée en deux temps : à une phase de mélange (3 minutes) va succéder une période d'homogénéisation (3 minutes). Suivant un cycle de malaxage continu, des quantités croissantes de matière sèche sont saupoudrées au sein du bol afin d'obtenir des milieux dont la teneur en eau décroît. La quantité de matière sèche (m_s) à introduire est donnée par la relation : $m_s = ((m_w/w) - m_s^{init}) - m_s^0$ où m_s^{init} et m_w sont respectivement la masse sèche (200g) et la masse d'eau nécessaire à la réalisation de la pâte saturée initiale, et m_s^0 la masse sèche introduite au cours de la préparation précédente. Au cours de ces essais, la vitesse de rotation de la pâle est constante et fixée à 70 rpm. Cet essai permet notamment de caractériser le degré d'irréversibilité de la transition pâteuse entre le régime d'agglomérats et le régime pâteux.

3.2.1.4 Suivi du profil énergétique en cours de malaxage

Le mélangeur planétaire Kenwood Major 1200 est équipé d'un wattmètre (PX 110, Metrix) permettant la mesure de la consommation énergétique au cours du malaxage. Comme le montrent les différents profils de consommation énergétique globale mesurés sur les trois produits de l'étude, l'initiation de la phase de malaxage génère un pic de consommation énergétique lié à la mise en route du moteur du malaxeur. Puis celle-ci atteint un plateau dont la valeur dépend de la teneur en eau de la masse humide. Afin de suivre l'évolution de la consommation énergétique en fonction de la teneur en eau, il est nécessaire de mesurer la puissance moyenne consommée pour chaque teneur en eau étudiée. Cette valeur correspond à la moyenne des mesures de puissance obtenues au cours de la dernière minute de la phase d'homogénéisation, lorsque le plateau est atteint.

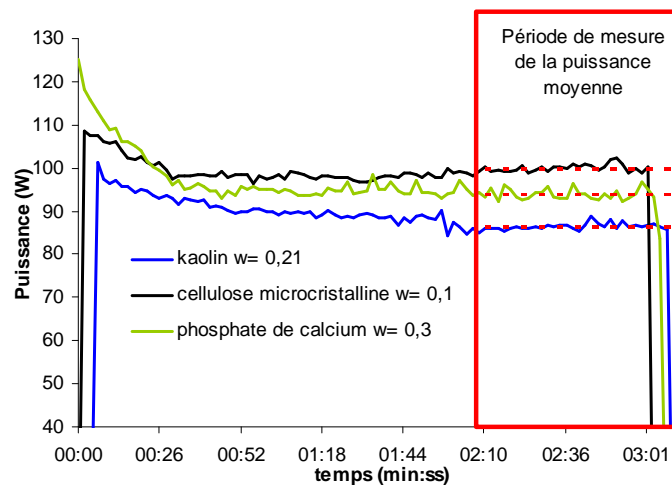


Figure 3. 8. Exemples de profils de consommation énergétique au cours des phases d'homogénéisation (cycle discontinu, mouillage par versement, 70 rpm)

3.2.2 Analyse granulométrique et hydro-texturale

3.2.2.1 Analyse granulométrique

A la fin de la phase d'homogénéisation, la masse humide est vidangée du bol et étalée sur une surface lisse et propre. Elle est alors composée de particules et d'agglomérats ou de morceaux de pâtes selon la teneur en eau incorporée. Une photographie de cette masse humide est réalisée à l'aide d'un appareil photo numérique standard (Camera Optio 50L,

Pentax) en mode macro. La taille des éléments s'étend généralement de 100 μm à quelques centimètres. Pour les tailles de l'ordre du mm, la résolution est tout à fait satisfaisante, pour les tailles inférieures, le zoom n'atteint pas le pixel rendant ainsi la précision de la mesure acceptable. Cette dernière est de l'ordre de $\pm 20 \mu\text{m}$. Sur chaque photographie, un étalon est disposé à proximité des éléments à mesurer. Les images sont ensuite traitées à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image : Image Tool® (UTHSCSA) permettant la mesure de la taille des éléments du mélange. Pour chaque teneur en eau, les paramètres granulométriques de la population se sont révélés être constants pour un nombre de mesures voisin de 150. Ainsi, 200 diamètres d'agglomérat sont mesurés pour chaque mouillage étudié. D'un point de vue pratique, la photographie du milieu étalé sur la surface lisse est divisée en cinq parties (les quatre angles et le centre) au sein desquelles 40 mesures sont effectuées. Ces dernières sont réalisées le long d'une ligne horizontale préalablement tracée afin d'éviter toute subjectivité dans le choix des agglomérats à analyser. Chaque agglomérat considéré fait l'objet de deux mesures : le diamètre du cercle dans lequel est inscrit l'agglomérat puis le diamètre du cercle inscrit dans l'agglomérat. Ces deux mesures permettent de prendre en considération le fait que la forme de l'agglomérat s'écarte généralement de celle d'une sphère. La moyenne de ces deux valeurs conduit à l'obtention d'un diamètre voisin de celui de la sphère équivalente à l'agglomérat. La distribution granulométrique ainsi obtenue permet de définir les paramètres granulométriques classiques : les d_{25} , d_{50} , et d_{75} ainsi que le paramètre de dispersion (DP) obtenu grâce à l'équation 3.1.

3.2.2.2 Analyse hydro-texturale

A l'échelle de l'agglomérat, la mesure de la compacité (Φ_a) et du degré de saturation (S_a), s'effectue par immersion d'un échantillon d'agglomérats au sein d'une éprouvette de 5 ml (précision $\pm 0,1$ ml) remplie de paraffine. Le nombre d'agglomérats introduits pour cet essai est supérieur à dix. Par lecture du volume déplacé, il est possible d'obtenir le volume V_a des agglomérats. La pesée de l'éprouvette avant et après l'immersion permet également de déterminer la masse humide (m_h) des agglomérats introduits. Parallèlement, la teneur en eau moyenne (w) des agglomérats du mélange va être déterminée, sur un échantillon d'une trentaine d'agglomérats, par une pesée avant et après un séjour de 24h dans une étuve à 105°C. Il est ainsi possible de déterminer la masse sèche correspondante grâce à la relation : $m_s = m_h / (1 + w)$. L'application des équations 3.2 et 3.3 permet d'accéder aux grandeurs qui

décrivent l'état hydro-textural moyen d'un agglomérat pour un mouillage donné. Il faut préciser que pour chaque mouillage, cinq essais d'immersion dans la paraffine sont réalisés, constituant ainsi autant d'essais de répétabilité. Afin de s'assurer que la paraffine ne pénètre pas le réseau poral, des éprouvettes au sein desquelles étaient immergés des agglomérats ont été exposées à un essai de sonication. A l'issue de cinq minutes d'exposition, le niveau de paraffine était identique à celui obtenu immédiatement après immersion montrant ainsi que cette dernière ne pénètre pas le réseau poral de manière significative. Quoiqu'il en soit et pour plus de sécurité, le volume déplacé par les agglomérats est relevé immédiatement après leur immersion.

A l'échelle du milieu vrac, les variables hydro-texturales sont déterminées par prélèvement d'un échantillon de masse humide de volume connu et par détermination de sa teneur en eau (w) et de la masse sèche qui le constitue (m_s) par une pesée avant et après un séjour de 24h dans une étuve à 105°C. Les prélèvements sont réalisés à l'aide d'emporte-pièces métalliques de volume différent afin d'étudier l'influence de l'échelle d'observation sur les phénomènes mis en évidence. Ainsi, trois emporte-pièces sont utilisés, leurs volumes étant de 320, 1680 et 5300 mm³. L'application des équations 3.4 et 3.5 donne accès à Φ_v et S_v . Pour chaque volume d'emporte pièce, cinq prélèvements sont effectués par mouillage réalisés. Ainsi, l'état hydro-textural du lit, représenté par ces grandeurs, constitue une valeur moyenne de ce qui est observé au sein du milieu.

3. 3. RESULTATS : EXPERIENCES ET MODELES

Lors de l'ajout d'eau, l'aspect du mélange pulvérulent évolue. Ceci se traduit par l'apparition d'agglomérats dont la taille va croître au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en liquide (figures 3.9, 3.10, 3.11). Ainsi, quel que soit le produit étudié et les conditions opératoires retenues, le milieu est composé, pour les plus faibles mouillages, d'un mélange d'agglomérats et de particules de poudre sèche en quantité variable. La faible quantité d'eau ne permet pas à toutes les particules d'entrer en contact avec le liquide ou d'autres particules humidifiées et restent de ce fait sous leur forme initiale. Néanmoins, du fait des forces surfaciques susceptibles de s'exprimer à l'état sec, les particules, et plus particulièrement celles de petite taille, peuvent s'assembler entre elles en l'absence d'eau pour former des « agglomérats secs » dont le mouillage ultérieur permettra de solidifier la structure. Il est impossible dans un tel mélange d'établir visuellement une distinction entre les nuclei, constituant le germe à partir duquel les agglomérats vont grandir, et les agglomérats eux-mêmes. Néanmoins, conformément au processus de formation et de croissance des agglomérats classiquement décrit, c'est pour ces faibles teneurs en eau qu'apparaissent ces structures de base de l'agglomération. Lorsque la teneur en eau est suffisante pour que chaque particule puisse entrer en contact avec le liant, le milieu va se présenter sous la forme d'un lit constitué uniquement d'agglomérats. Cette teneur en eau dépend de la nature du produit tout comme l'allure et la taille des agglomérats formés. Quoique plus petits, les agglomérats de phosphate de calcium ressemblent à ceux du kaolin tant par leur forme que par leur consistance. Les agglomérats de cellulose présentent pour leur part une surface plus irrégulière et une malléabilité supérieure. Enfin, pour des teneurs en eau supérieures à la limite de plasticité, le milieu va progressivement devenir pâteux avec des morceaux dont la consistance, d'autant plus souple que la teneur en eau augmente, va également dépendre de la matière première.

Au cours des paragraphes à venir, nous allons nous intéresser au suivi des propriétés hydro-texturales et morpho-granulométriques des deux échelles du mélange : l'échelle des agglomérats et celle du milieu vrac. Nous allons pouvoir constater que leur évolution répond à une phénoménologie originale qui s'inscrit dans le cadre établi par le diagramme hydro-textural. L'influence de la variation des paramètres du procédé sur l'allure de cette phénoménologie sera également envisagée. Enfin, nous nous intéresserons à la transition pâteuse qui, bien que correspondant à des teneurs en eau trop élevées pour permettre la formation d'agglomérat et s'éloignant de ce fait de la problématique de notre étude, présente

elle aussi une phénoménologie pouvant être révélée par une analyse couplée de l'évolution texturale et dimensionnelle.

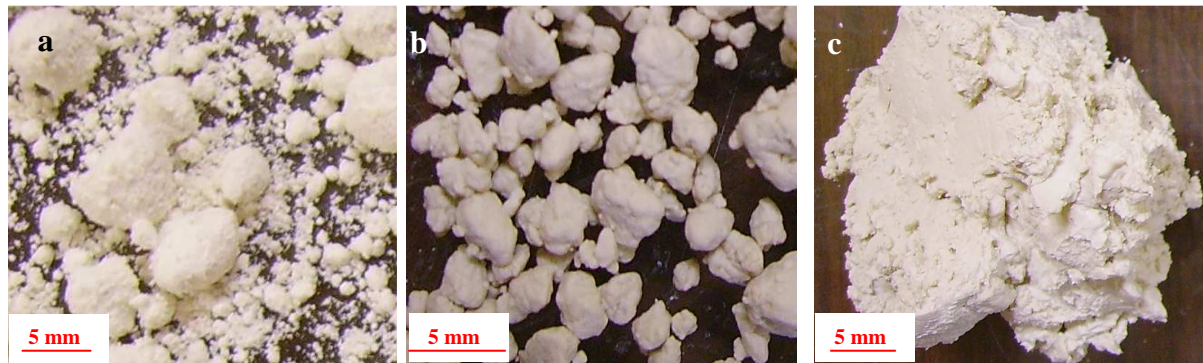


Figure 3. 9. Evolution morphologique du mélange kaolin / eau au cours du mouillage, a) $w=10\%$, b) $w=25\%$, c) $w=45\%$



Figure 3. 10. Evolution morphologique du mélange cellulose microcristalline / eau au cours du mouillage, a) $w=70\%$, b) $w=110\%$, c) $w=160\%$

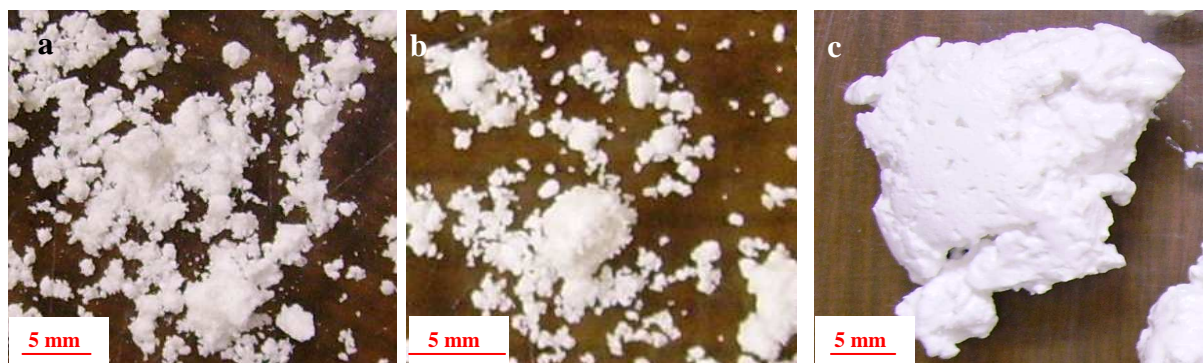


Figure 3. 11. Evolution morphologique du mélange phosphate de calcium / eau au cours du mouillage, a) $w=11,4\%$, b) $w=21,1\%$, c) $w=46\%$

3.3.1. Phénomène à l'échelle de l'agglomérat

Pour les trois matières premières, les résultats sont initialement présentés et analysés autour des exemples constitués par les **paramètres opératoires « standards »** : vitesse de rotation de la pâle fixée à **70 rpm**, cycle de malaxage **discontinu** et mode d'alimentation liquide **par versement**. A l'issue de cette première description, l'étude de l'influence de la variation des paramètres opératoires sur les phénomènes observés sera réalisée.

3.3.1.1 Phénomène d'agglomération à paramètres opératoires constants

La transition progressive d'un lit de particules sèches à une pâte s'opérant lors d'ajouts d'eau successifs induit une évolution des paramètres granulométriques du milieu. Globalement, la figure 3.12 permet de confirmer que l'augmentation de la teneur en eau induit un déplacement vers des tailles plus élevées et une réduction des teneurs en fines. Leur analyse permet de fixer, pour chaque mouillage réalisé, la valeur du diamètre médian (d_{50}), et des d_{25} et d_{75} .

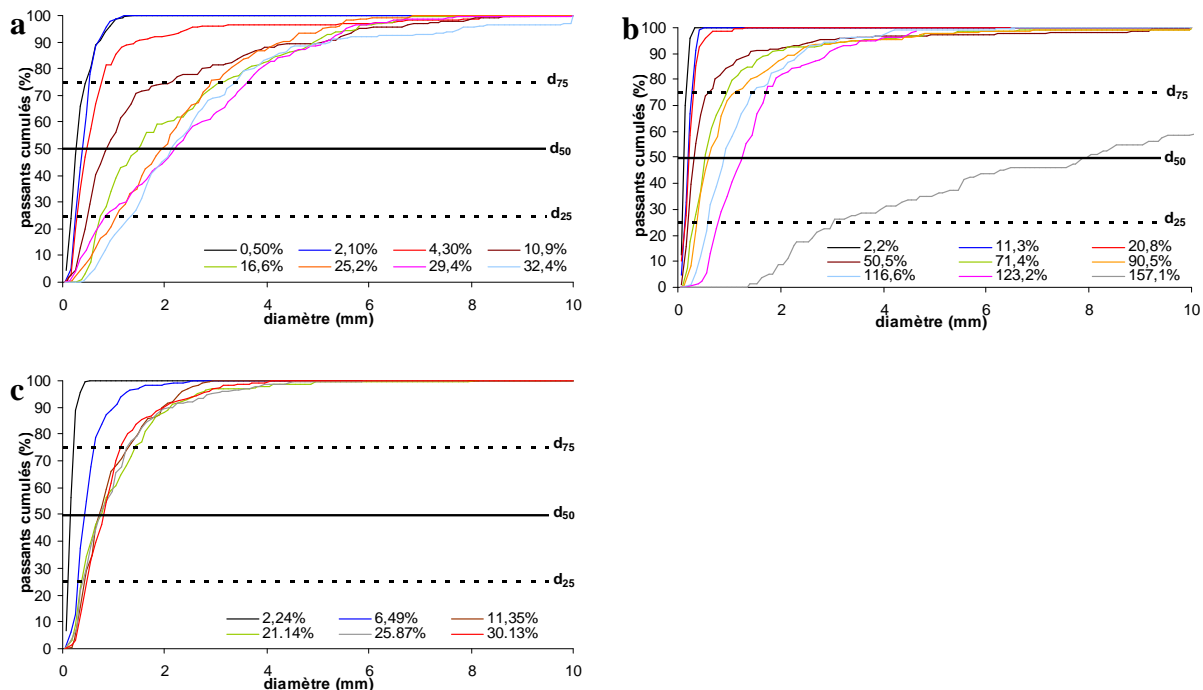


Figure 3. 12 Evolution des distributions granulométriques des différents mélanges au cours du processus de mouillage. a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium

La figure 3.13 permet d'observer que le diamètre médian des agglomérats croît avec l'ajout d'eau en deux phases principales : une première phase au cours de laquelle l'ajout d'eau va entraîner une croissance monotone et modérée, puis une seconde phase de croissance beaucoup plus rapide. On peut noter que le changement de mode de croissance survient systématiquement après le franchissement de la limite de plasticité et correspond à la teneur en eau pour laquelle les morceaux de pâte apparaissent.

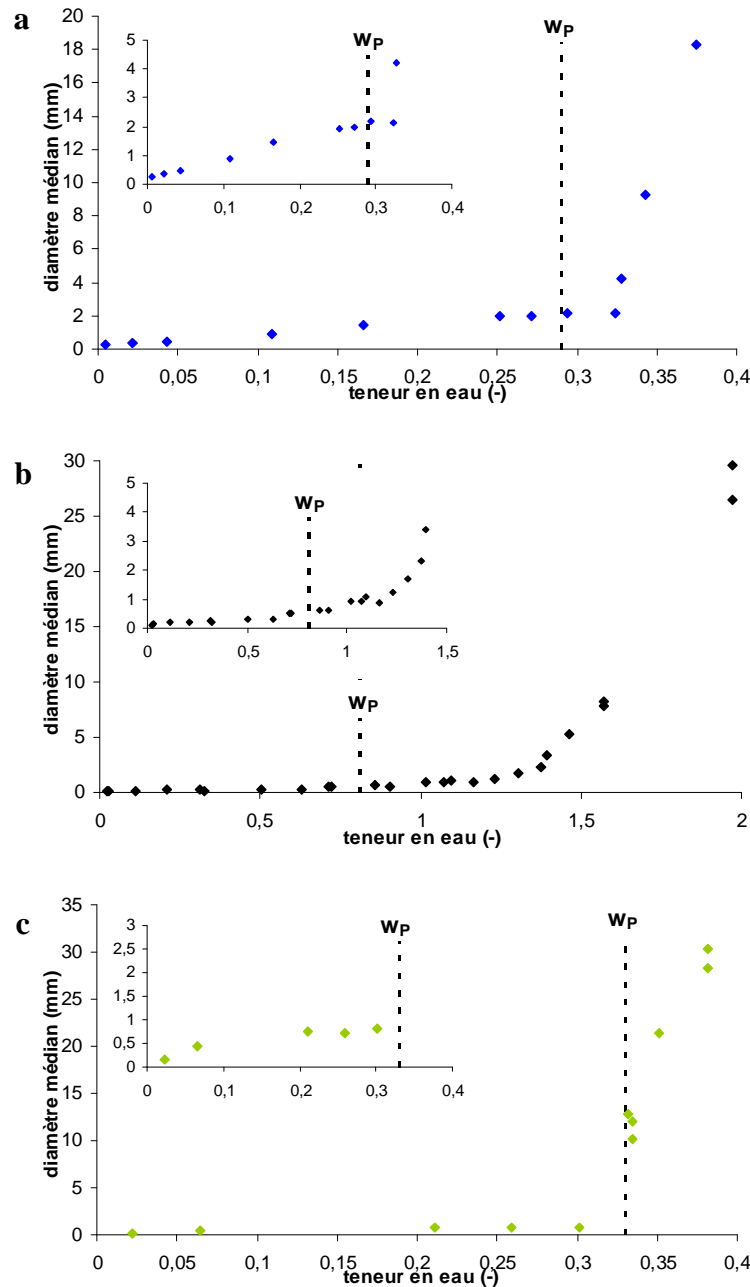


Figure 3. 13. Evolution des diamètres médians au cours du processus de mouillage, a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium

Pour le phosphate de calcium et le kaolin, le franchissement de la teneur en eau correspondant à la limite de plasticité se manifeste rapidement par l'apparition de morceaux de pâte. Pour la cellulose microcristalline, un faible changement de la pente intervient immédiatement après w_P et la prise en masse semble être beaucoup plus progressive que pour les deux autres produits. La cellulose microcristalline n'étant pas une poudre cohésive, le cisaillement du malaxeur régule plus nettement le processus de prise en masse du produit. Le décalage observé entre w_P et la transition pâteuse peut également être lié à l'incertitude relativement élevée concernant le calcul de la valeur de la limite de plasticité de la cellulose microcristalline.

Contrairement à l'observation de Saleh *et al.* (2005), la première phase de l'agglomération ne se traduit pas par une stagnation de la valeur du d_{50} . Dans les travaux décrits par ces auteurs, la nucléation puis le processus de layering des nuclei par les particules encore libres n'entraînent pas une croissance moyenne du d_{50} dans la mesure où les agglomérats subissent une phase de consolidation constante au cours du mouillage du fait de l'utilisation d'un mélangeur à fort cisaillement. En ce qui concerne les résultats de notre étude, la nucléation et les phases de coalescence et/ou de layering qui lui succèdent génèrent une augmentation de la taille moyenne des agglomérats qui n'est pas proscrite par l'intensité des contraintes du mélangeur planétaire utilisé.

La croissance des agglomérats en cours de mouillage va également s'accompagner d'une modification de leurs propriétés texturales. Ainsi, comme il est possible de l'observer sur les figures 3.14, 3.15 et 3.16 représentant les résultats issus des essais d'immersion des agglomérats dans la paraffine, ces derniers vont se saturer progressivement en liquide. Cette saturation s'effectue conjointement à une diminution de leur fraction volumique solide. Ainsi, les points représentatifs des mesures localisés sur le diagramme hydro-textural diminuent de manière monotone et rejoignent la courbe de saturation pour une teneur en eau (w_{sat}) toujours supérieure à la limite de plasticité. Aux vues des résultats fournis par l'analyse de la croissance des diamètres médians, il est donc possible de conclure que la formation de la pâte n'aura lieu que lorsque les agglomérats seront dans un état proche de la saturation. Ces remarques sont en accord avec la représentation qu'ont proposée Iveson et Lister (1998a) des différents régimes de croissance où l'on peut voir qu'une croissance rapide ne peut avoir lieu que pour des milieux *quasi* saturés.

Cependant, l'évolution texturale des agglomérats présentée figure 3.14 à 3.16 est en contradiction avec celle couramment décrite dans la littérature (Kristensen, 1996 ; Podczec et Wood, 2003) qui met en évidence une augmentation de la compacité des agglomérats lors

de l'augmentation de la teneur en eau. Comme il l'a déjà été précisé dans la partie bibliographique de cette étude, concernant les travaux de Kristensen (1996), les résultats ne sont proposés que sur une faible gamme de teneur en eau ne permettant pas de généraliser l'augmentation de la fraction volumique solide à l'ensemble du domaine hydrique. Les travaux de Podczek et Wood (2003) ont, pour leur part, été réalisés sur des agglomérats préalablement séchés ayant donc subi un retrait mécanique susceptible d'augmenter significativement leur compacité.

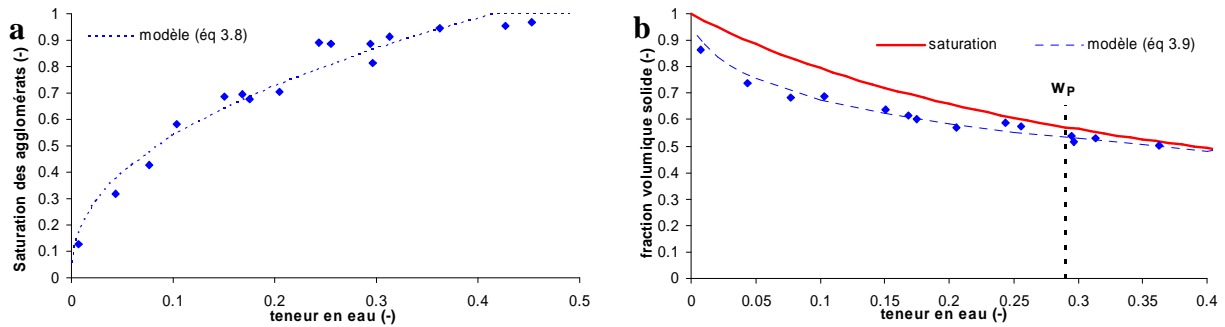


Figure 3. 14. Variations hydro-texturales du kaolin en fonction de la teneur en eau: a) degré de saturation, b) fraction volumique solide

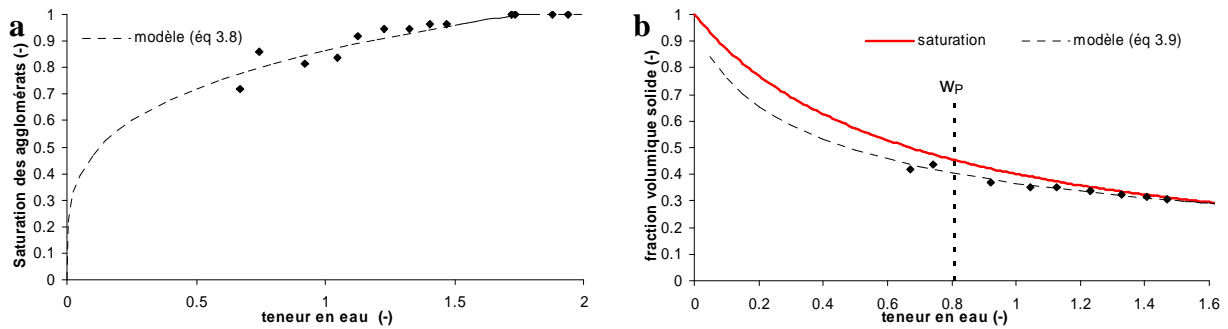


Figure 3. 15. Variations hydro-texturales de la cellulose microcristalline en fonction de la teneur en eau: a) degré de saturation, b) fraction volumique solide

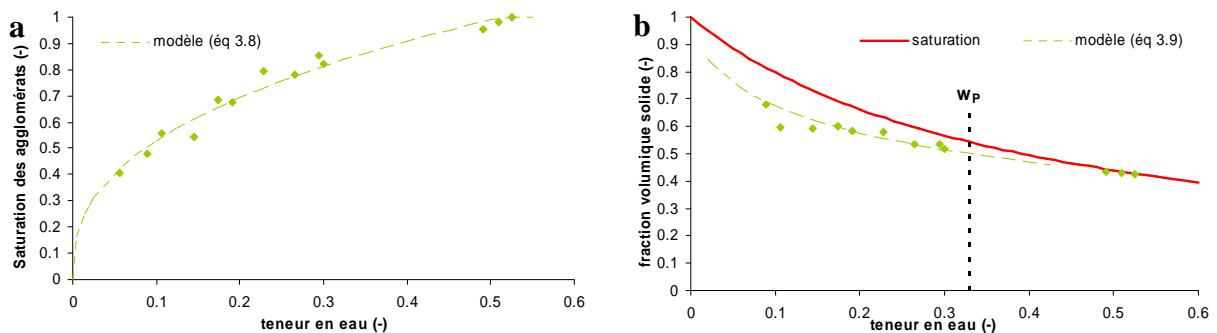


Figure 3. 16. Variations hydro-texturales du phosphate de calcium en fonction de la teneur en eau: a) degré de saturation, b) fraction volumique solide

La saturation progressive des agglomérats décrite figures 3.14a, 3.15a et 3.16a peut être modélisée par l'équation 3.8a valide entre 0 et w_{sat} . Au-delà de cette valeur, la saturation est égale à 1 :

$$S_a = \left(\frac{w}{w_{sat}} \right)^n \quad 0 \leq w < w_{sat} \quad (3.8a)$$

$$S_a = 1 \quad w \geq w_{sat} \quad (3.8b)$$

avec w_{sat} , représentant la teneur en eau assurant la saturation des agglomérats, et n qui sont tous deux des paramètres de calage du modèle. Le choix de ce modèle en loi puissance se justifie par l'allure des courbes d'une part, mais également en s'appuyant sur la définition du taux de saturation dans un milieu dont le volume reste constant et pour lequel $n = 1$. La relation 3.8a constitue donc une généralisation de la relation $S_a = f(w)$ avec n pouvant varier entre 0 et 1. Le tableau 3.2 récapitule les valeurs prises par les deux paramètres de ce modèle pour les trois produits étudiés ainsi que le coefficient de régression associé à chaque modélisation. Concernant w_{sat} , on peut observer que sa valeur est toujours supérieure à la limite de plasticité du milieu quoique très voisine dans le cas du kaolin et du phosphate de calcium si l'on considère l'indétermination sur les valeurs de w_p .

Tableau 3. 2. Récapitulatif des paramètres de l'équation 3.8

	Kaolin	Cellulose microcristalline	Phosphate de calcium
w_{sat}	0,42	1,75	0,51
n	0,43	0,26	0,39
R^2	0,9	0,78	0,92

En reportant la relation (3.8a) dans l'expression de la compacité (équ. 3.2), il est possible de relier directement la compacité à la teneur en eau :

$$\Phi_a = \frac{1}{1 + d_s^* \frac{w}{S_a}} = \frac{1}{1 + d_s^* \frac{w_{sat}^n}{w^{n-1}}} \quad 0 < w < w_{sat} \quad (3.9)$$

Cette équation qui définit l'état hydro-textural des agglomérats montre que deux paramètres sont nécessaires et suffisants pour le caractériser.

On observe, pour des teneurs en eau comprises entre 0 et w_{sat} , un gain de porosité qui indique que la croissance des agglomérats s'effectue en incorporant à chaque étape de plus en plus de vide (figure 3.14 à 3.16). Dans le même « temps », le diamètre et donc le volume des agglomérats augmente (figure 3.13). La littérature scientifique mentionne l'existence de structures dont le comportement au cours de la croissance est identique à celui venant d'être décrit, il s'agit des structures fractales qui ont été décrites dans le cadre de l'agrégation colloïdale (Vicesk, 1983). La figure 3.17, représentative d'une fractale régulière, est couramment présentée à titre indicatif car elle permet de bien se figurer la croissance de telles structures. Cependant les fractales les plus répandues sont plutôt élaborées à partir d'un modèle semblable à celui présenté à la figure 3.18 représentatif des fractales désordonnées.

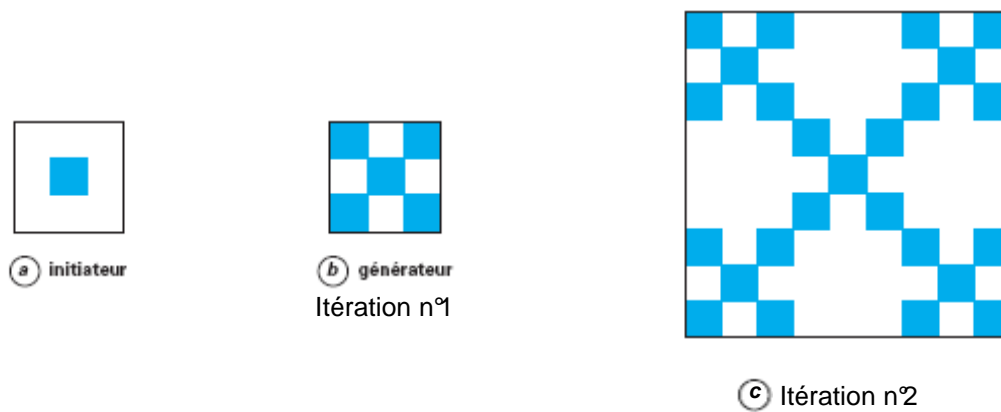


Figure 3. 17. Elaboration d'une structure fractale régulière à partir d'un initiateur (a) constituant le motif élémentaire (b) de la structure fractale (c), d'après Botet (2001)

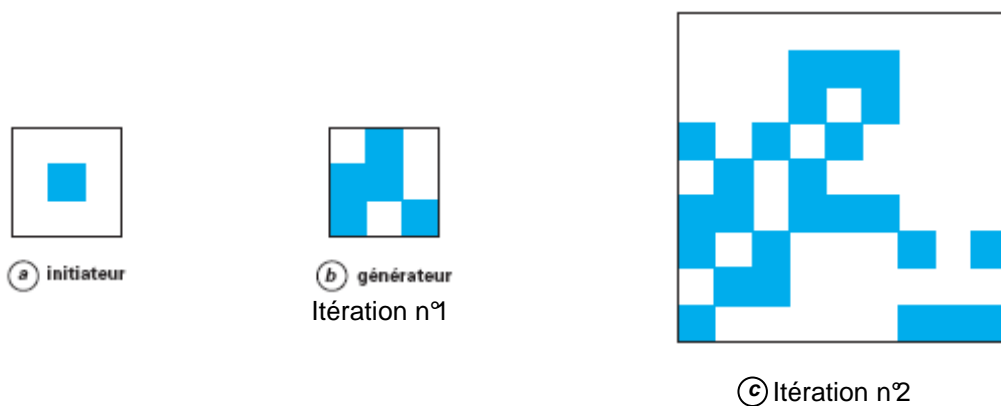


Figure 3. 18. Elaboration d'une structure fractale désordonnée à partir d'un initiateur (a) constituant le motif élémentaire (b) de la structure fractale (c), d'après Botet (2001)

La croissance des structures fractales s'effectue par itérations successives à partir d'un motif élémentaire, le générateur, lui-même constitué par l'association d'éléments d'échelle inférieure : les initiateurs. Dans le cas de l'agglomération, le nucleus, constitué de l'association de plusieurs grains (initiateurs), est le « germe » à partir duquel l'agglomérat va prendre naissance par des processus de layering ou de coalescence. Ce dernier peut donc être considéré comme le générateur à partir duquel toute la structure de l'agglomérat va s'organiser. En regard de ces similitudes structurales, il semble judicieux d'émettre l'hypothèse stipulant que l'agglomération obéit aux lois applicables aux structures fractales. Cette hypothèse sera confrontée aux résultats expérimentaux.

Les structures fractales sont des objets qui présentent une invariance lors des changements d'échelle. Elles peuvent être décrites par l'évolution de leur fraction volumique (Φ) qui est une fonction décroissante d'une de leur dimension caractéristique L (Stauffer, 1999 ; Botet, 2001) :

$$\Phi = AL^{D_f-d} \quad (3.10)$$

où D_f est la dimension fractale de l'objet considéré et d la dimension de l'espace dans lequel il s'inscrit. A est un préfacteur, caractérisant l'amplitude, dépendant des grandeurs retenues et de leur mode de détermination. La dimension caractéristique à laquelle nous allons nous intéresser est la taille des agglomérats représentés par leurs diamètres. Les diamètres suivent une courbe de répartition. Ainsi, si la dimension fractale est indépendante de la classe i d'appartenance des diamètres, on est en mesure d'attendre :

$$\Phi_{a,i} = A_i d_i^{D_f-3} \quad (3.11)$$

où $\Phi_{a,i}$ est la fraction volumique des agglomérats de diamètre d_i .

La figure 3.19 montre, pour trois classes granulométriques, que la relation (3.11) est valide. Les courbes $\Phi_{a,i} = f(d_i)$, pour les différentes classes étudiées, ne sont pas confondues. Ceci vient du fait que le préfacteur varie en fonction de la classe granulométrique considérée. En revanche, la dimension fractale est bien constante pour chaque classe granulométrique comme en témoigne le *quasi* parallélisme des droites représentées sur l'échelle Log-Log. Il est donc possible d'affirmer que les agglomérats peuvent être considérés comme des structures fractales.

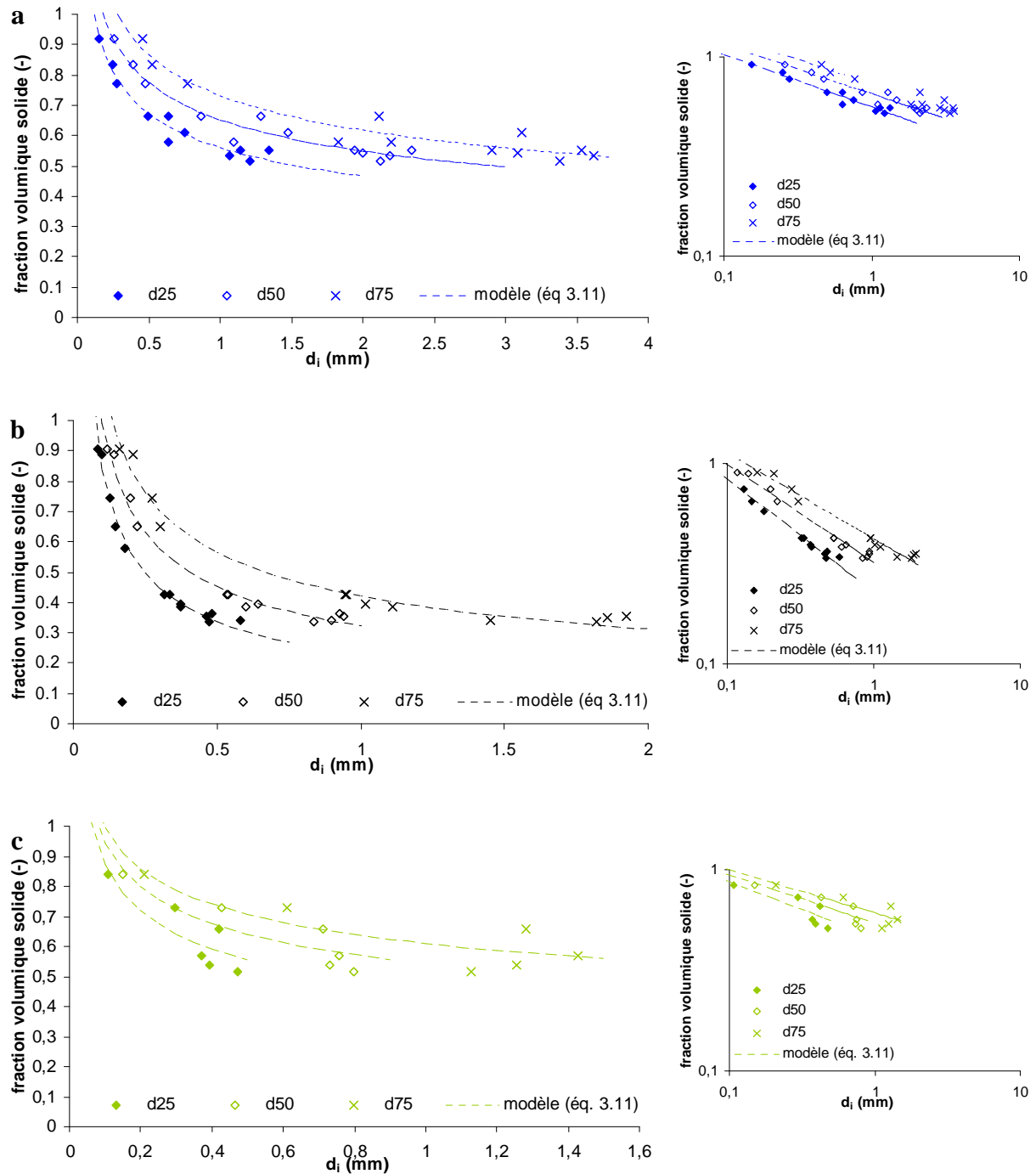


Figure 3. 19. Manifestation du comportement fractal de l'agglomération (Log-Log à droite),
a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium

Le tableau 3.3 confirme que la dimension fractale est identique d'une classe granulométrique à l'autre. Le processus de croissance et d'incorporation des vides est donc similaire quelle que soit la taille des agglomérats d'un même lot. Ainsi, les résultats que nous choisirons de présenter par la suite ne concerneront plus que la fraction granulométrique décrite au travers

du d_{50} qui est représentative de ce qui se déroule à l'échelle de la population. En comparant les valeurs des dimensions fractales moyennes des trois matières premières, il semble apparaître une similitude entre le kaolin et le phosphate de calcium dont la valeur de D^f est relativement élevée et voisine de 2,75. Ceci corrobore les observations expérimentales montrant une structure relativement compacte des agglomérats réalisés à partir de ces matières premières et qui sont obtenus par itération successives à partir d'un noyau. A l'inverse, la dimension fractale des agglomérats de cellulose microcristalline est plus faible (2,5) et montre que le processus d'agglomération s'effectue en incorporant une quantité de vide plus élevée. Ceci explique que les structures formées en cours d'agglomération soient plus lâches que celles des deux autres matières premières et permet de comprendre la raison du délitement relativement rapide observé pour les agglomérats de cellulose microcristalline lors de leur incorporation dans la paraffine.

Tableau 3. 3. Valeurs des paramètres de l'équation 3.11 associées aux trois populations granulométriques des différentes matières premières

		Kaolin	Cellulose microcristalline	Phosphate de calcium
D^f	d_{25}	2,73	2,43	2,72
	d_{50}	2,75	2,51	2,76
	d_{75}	2,76	2,57	2,79
	moyenne	2,75	2,50	2,76
A	d_{25}	0,56	0,23	0,46
	d_{50}	0,65	0,32	0,54
	d_{75}	0,73	0,42	0,61
R^2	d_{25}	0,97	0,99	0,73
	d_{50}	0,96	0,94	0,79
	d_{75}	0,94	0,99	0,77

Afin de donner au préfacteur de la loi fractale une signification physique, nous proposons d'introduire une dimension caractéristique dans la relation (3.11). En définissant d_{50}^N comme le diamètre du noyau, générateur de la structure ultérieure de l'agglomérat, la relation 3.11 s'écrit :

$$\Phi = \Phi_N \left(\frac{d_{50}}{d_{50}^N} \right)^{Df-3} \quad (3.12)$$

où $A = \Phi_N (d_{50}^N)^{3-Df}$. Cette nouvelle écriture de la loi manifestant le caractère fractal de l'agglomération fait donc apparaître un préfacteur représentant la compacité du nucleus (Φ_N). Le choix d'adimensionner les diamètres médians par la dimension médiane du nucleus, choisie au profit du diamètre médian des particules natives, permet de fixer la longueur minimale (de corrélation) à partir de laquelle la relation (3.12) est valide. En deçà de d_{50}^N , la relation n'est pas justifiée. Cette nouvelle écriture impose que l'on soit capable de déterminer les valeurs de Φ_N et de d_{50}^N . Nous proposons une méthode qui passe par l'étude de l'évolution du nombre de particules constituant les agglomérats au cours de leur croissance.

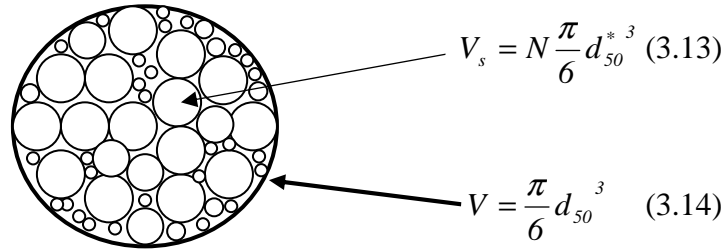


Figure 3. 20. Représentation schématique d'un agglomérat de volume V constitué d'un ensemble de N particules sphériques pouvant constituer son volume solide V_s

En postulant des hypothèses sur la sphéricité des particules et des agglomérats (figure 3.20), il est possible de connaître, en fonction du volume de ce dernier (éq. 3.14) et de son volume solide (éq. 3.13), le nombre de particules N le constituant :

$$N = \Phi \left(\frac{d_{50}}{d_{50}^*} \right)^3 \quad (3.15)$$

où d_{50}^* est le diamètre médian des particules natives du produit considéré. La valeur de N peut être calculée suite aux mesures des diamètres médians et des valeurs de compacité correspondant aux teneurs en eau auxquelles ils ont pu être mesurés (éq 3.9).

Les équations 3.12 et 3.15 permettent également de définir la relation entre un nombre théorique de particules ($N_{théo}$) et les deux paramètres du nucleus que sont sa compacité (Φ_N) et son diamètre médian (d_{50}^N) :

$$N_{théo} = \Phi_N \left(\frac{d_{50}^*}{d_{50}^N} \right)^{Df-3} \left(\frac{d_{50}}{d_{50}^*} \right)^{Df} \quad (3.16)$$

Les valeurs des paramètres Φ_N et d_{50}^N , déterminées numériquement, sont celles pour lesquelles la somme des carrés des écarts entre le nombre théorique de particule ($N_{théo}$) et le nombre de particules calculé en s'appuyant sur des données expérimentales (N) est le plus faible. A titre d'exemple la figure 3.21 confronte, pour le kaolin, l'évolution des valeurs du nombre de particules calculées à l'aide de l'équation 3.16 à celui issu de l'expérience. Cette figure permet d'estimer le nombre de particules constitutives d'un agglomérat dans le cas de cette matière première (mais également du phosphate de calcium dont les valeurs sont proches). Le plus petit agglomérat mesuré, dont le diamètre médian est de 250 μm , contiendrait déjà presque 20000 particules de kaolin ! Pour la cellulose microcristalline, les chiffres sont nettement moins impressionnants puisque il a pu être mis en évidence qu'un agglomérat de l'ordre du millimètre contenait « seulement » 200 particules.

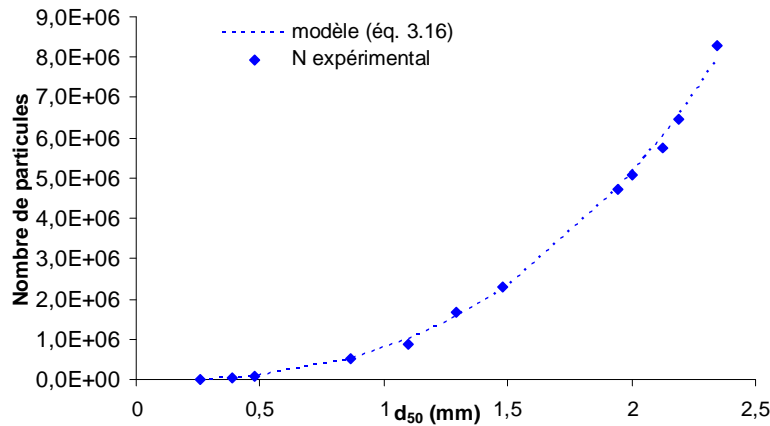


Figure 3. 21. Evolution du nombre théorique de particules constitutives d'un agglomérat de kaolin en fonction de sa taille

L'ensemble des paramètres de l'équation 3.16 relatifs à chacune des matières première est présenté au sein du tableau 3.4. Y figurent également les coefficients de régression relatifs à ces modèles mais aussi les valeurs de w_N correspondants aux teneurs en eau associées aux valeurs de compacité des nuclei (Φ_N) et mesurées grâce à l'équation 3.9.

Tableau 3. 4. Valeurs des paramètres de l'équation 3.18 pour les trois matières premières

	Kaolin	Cellulose microcristalline	Phosphate de calcium
d_{50}^N	0,27	0,15	0,24
Φ_N	0,92	0,84	0,74
w_N	0,01	0,05	0,06
R^2	0,99	0,85	0,99

Les points représentatifs des nuclei initiaux peuvent ainsi être reportés sur les diagrammes hydro-texturaux des trois matières premières (figure 3.22).

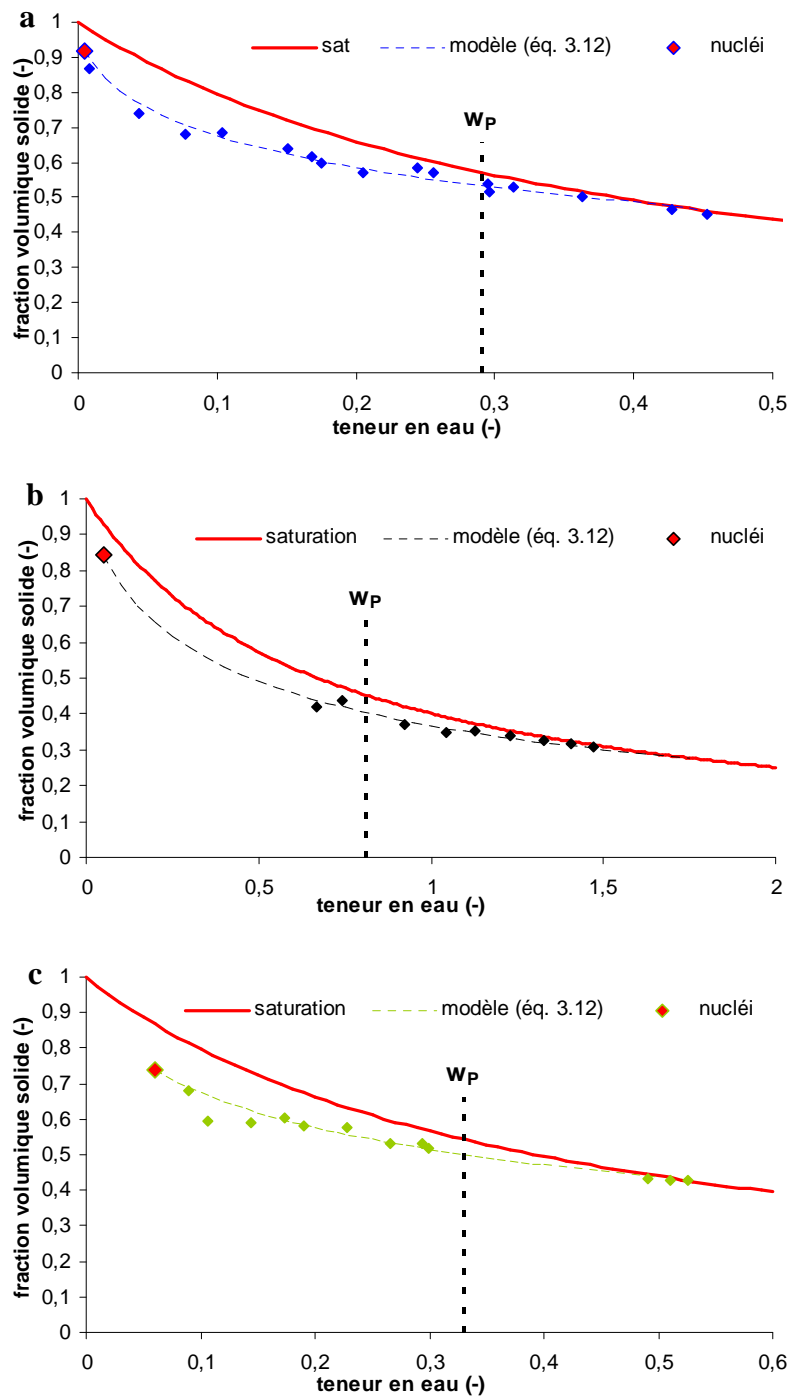


Figure 3. 22. Modélisation de l'évolution texturale des agglomérats par le modèle fractal (éq. 3.12), le nucleus constitue la structure génératrice. a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium

Les compacités des nuclei sont comprises entre 0,74 et 0,92. Les teneurs en eau leur correspondant sont inférieures ou égales à 6%. Néanmoins, les nuclei vont se former progressivement entre l'état sec et w_N , ils n'occuperont cependant une fraction représentative du mélange global qu'à partir de cette teneur en eau. Ainsi, w_N est la teneur en eau qui marque le début du phénomène d'agglomération (croissance par coalescence). Le diamètre des nuclei de kaolin et de phosphate de calcium est voisin de 250 μm et constitue donc l'association de plusieurs dizaines de milliers de particules, concernant la cellulose microcristalline en revanche, le diamètre est plus faible (150 μm) et les calculs montrent que le nucleus est seulement constitué de quelques unités de particules initiatrices.

Les équations 3.9 et 3.15 permettent, grâce à la détermination préalable des 5 paramètres entrant en jeu dans leur expression (n , w_{sat} , D^f , Φ_N et d_{50}^N), de calculer l'évolution du diamètre médian des agglomérats en fonction de la teneur en eau :

$$d_{50} = d_{50}^N \left[\frac{1}{\Phi_N \left(1 + d_s^* \frac{w_{sat}^n}{w^{n-1}} \right)} \right]^{\frac{1}{D^f - 3}} \quad (3.17)$$

Les résultats concernant chaque produit étudié sont présentés dans la figure 3.23. L'évolution diamétrale issue de l'analyse fractale du processus d'agglomération est tout à fait corrélée aux mesures expérimentales. Ceci vient une nouvelle fois confirmer le fait que l'agglomération apparaît comme un processus fractal au cours duquel, les nuclei, générateur du phénomène, vont s'associer entre eux par itérations successives pour former des structures de plus en plus volumineuses et incorporant, après chaque itération, une quantité croissante de vide.

Dans le cas de l'agrégation de polymères et de colloïdes, le caractère fractal a été mis en évidence et fait aujourd'hui l'objet d'une théorie aboutie et fructueuse (Jullien et Botet, 1987). Les simulations numériques de type « dynamique moléculaire » ont confirmées la coalescence fractale de ce type de structure, sous le double paradigme de la diffusion et d'un potentiel d'attraction global (potentiel de type Lennard-Jones). Les résultats expérimentaux présentés ici montreraient que ce type de coalescence pourrait être étendu à des particules potentiellement sensibles à l'action gravitaire, mais qui, sous la double dépendance de trajectoires balistiques initiées par le cisaillement de la pâle et d'une interaction capillaire locale, se structurent suivant un processus « naturellement » fractal.

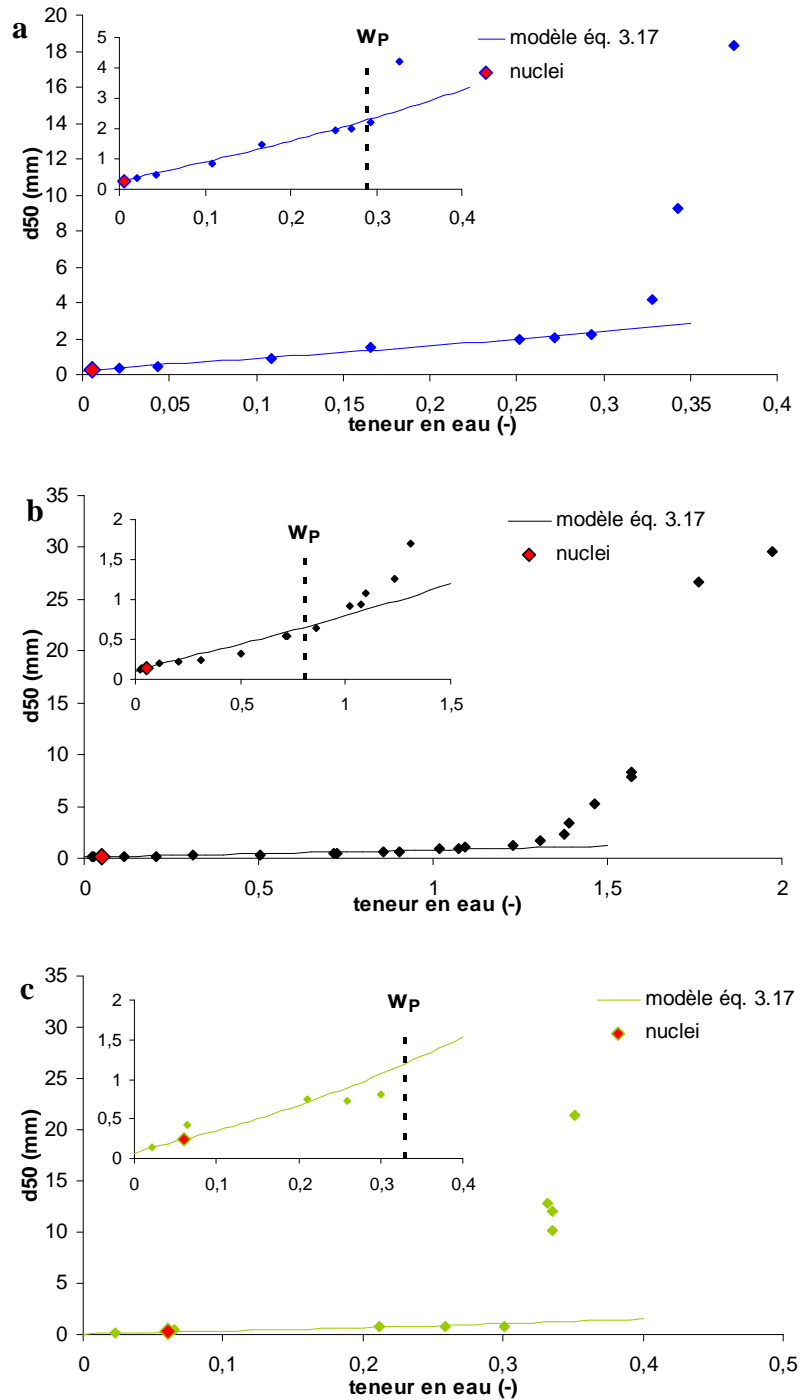


Figure 3. 23. Modélisation de la croissance des agglomérats par le modèle fractal (eq. 3.17). a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium

L'équation 3.17 est valide pour des teneurs en eau allant jusqu'à w_{sat} , néanmoins, il est possible d'observer graphiquement que les points expérimentaux de la figure 3.23 s'écartent du modèle de croissance fractal pour des teneurs en eau inférieures et qui semblent très voisines de la limite de plasticité (w_P). Nous avons précédemment pu constater que cette limite mécanique marque le début de la prise en masse des agglomérats sous l'effet d'une

modification de leur comportement mécanique. En prenant la limite de plasticité comme limite supérieure du processus de croissance fractale, et en considérant donc que cette dernière correspond à la teneur en eau de saturation des agglomérats ($w_{sat} = w_P$), il est possible de constater que le modèle, quoique moins bien ajusté, reste tout à fait fidèle au comportement expérimental (figure 3.24). Néanmoins, étant données les indéterminations sur la valeur de w_P , nous continuerons à considérer w_{sat} comme un paramètre de calage tout en envisageant la possibilité que celui-ci puisse correspondre à la valeur de la limite de plasticité déterminée par calcul.

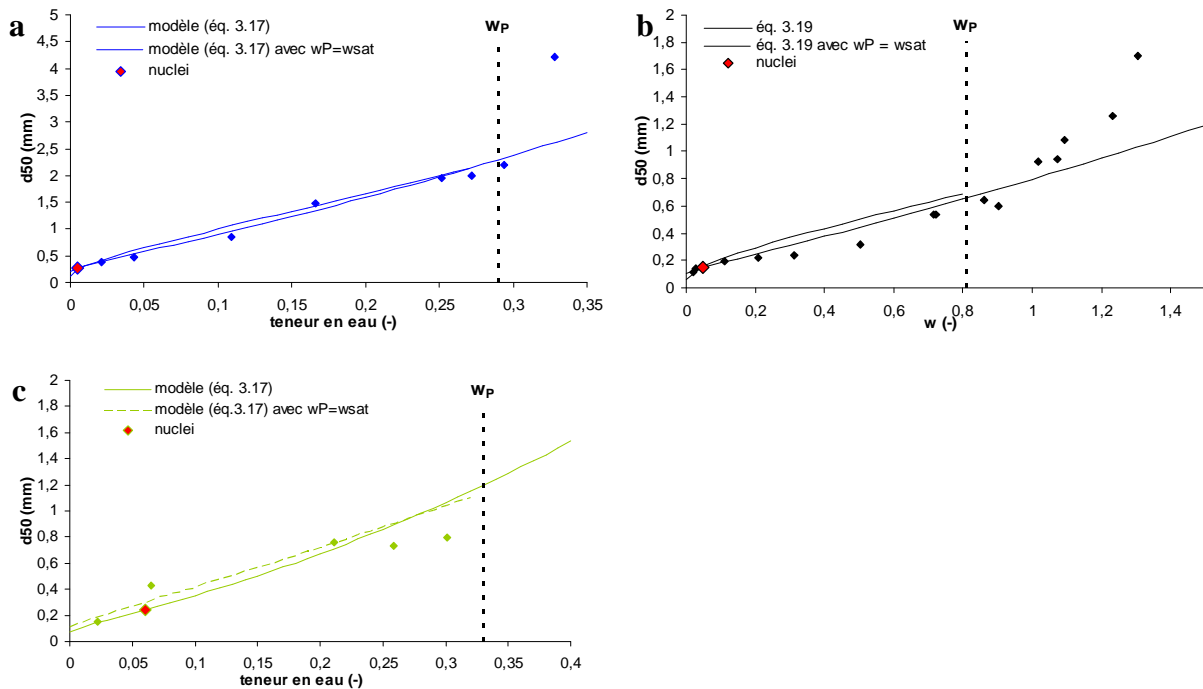


Figure 3. 24. Comparaison entre le modèle de croissance fractale obtenu par calage du paramètre w_{sat} et celui où $w_{sat} = w_P$ (eq. 3.17). a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium

Au cours de cette première phase consistant en une étude expérimentale, une tentative de modélisation du phénomène d'agglomération pour des conditions opératoires fixées est proposée. Elle repose sur la mise en évidence du gain de porosité des agglomérats pour des teneurs en eau croissantes et sur la juxtaposition de cette observation avec un accroissement de taille des agglomérats. L'hypothèse selon laquelle l'agglomération, à tout niveau d'échelle granulométrique, obéirait à un processus de type fractal a pu être vérifiée. Cette analyse permet de déterminer les caractéristiques granulométriques et texturales de la structure génératrice de l'agglomération : le nucleus.

Nous allons nous attacher par la suite, en réutilisant les mêmes outils que ceux présentés dans cette section, à étudier l'influence de quelques paramètres opératoires sur l'évolution du processus d'agglomération.

3.3.1.2 Influence des paramètres opératoires sur l'agglomération

3.3.1.2.1. Influence du type de cycle de malaxage

La figure 3.25 illustre l'influence du type (continu ou discontinu) de cycle de malaxage sur l'évolution du phénomène d'agglomération se déroulant au sein du malaxeur.

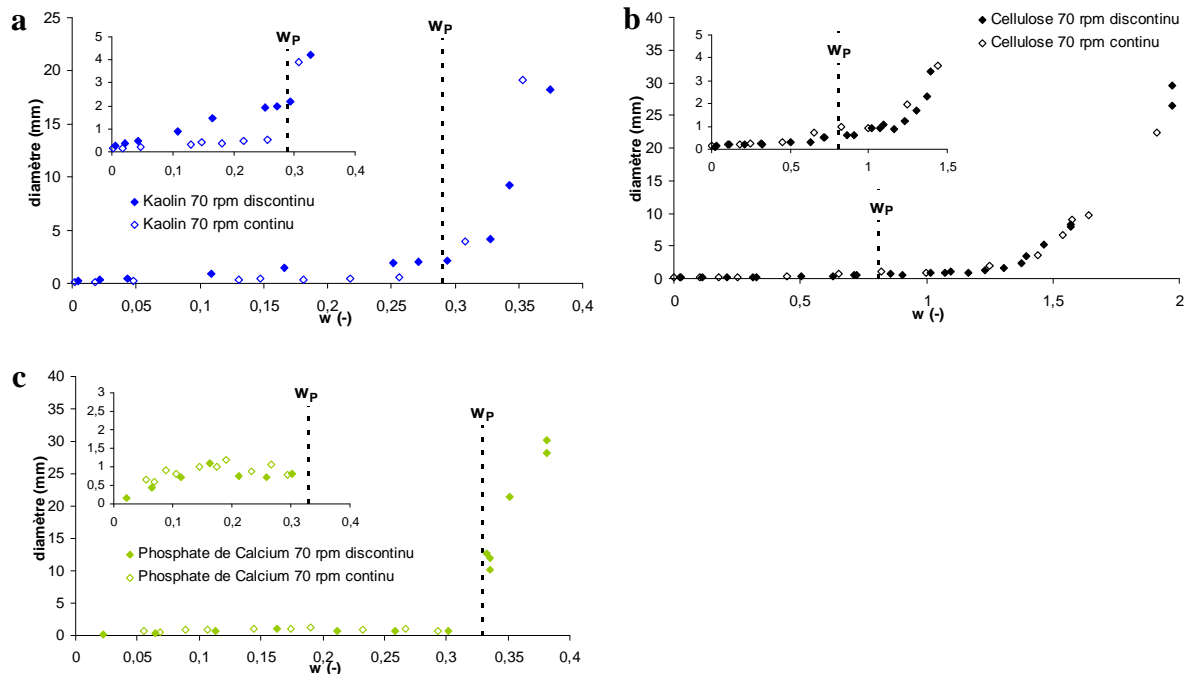


Figure 3. 25. Influence de la nature du cycle de malaxage sur la croissance des agglomérats. a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium

Concernant la cellulose microcristalline et le phosphate de calcium, il peut être observé que ce facteur n'a d'influence ni sur la phase de croissance des agglomérats ni sur le phénomène de transition pâteuse. Les courbes sont, pour les deux cycles de malaxage, pratiquement confondues. Concernant le kaolin en revanche, il semblerait que la première phase de croissance des agglomérats soit sensiblement influencée par le type de cycle. Les agglomérats obtenus à l'issue du cycle continu sont, quelle que soit la teneur en eau, d'une taille inférieure à ceux issus du cycle discontinu. Malgré cette différence de taille, les essais réalisés en continu et discontinu présentent de fortes similitudes en particulier par le fait que l'on

retrouve deux phases de croissance séparées par un seuil de transition correspondant à des teneurs en eau toujours voisines de w_P . Les essais réalisés dans les conditions de cycle continu peuvent ainsi être considérés comme des mesures de répétabilité tendant à appuyer le fait que la croissance semble s'emballer pour des teneurs en eau voisines de w_P .

3.3.1.2.2. Influence de la vitesse de rotation de la pâle

Le malaxage de la cellulose microcristalline et du kaolin a été conduit à trois vitesses de rotation différentes : 40, 70 et 140 rpm les autres paramètres opératoires étant maintenus constants (cycle de malaxage discontinu et mode d'administration du liquide par versement). L'analyse menée dans la section 3.3.1.1 a pu être appliquée à ces conditions opératoires, les résultats obtenus pouvant être interpolés par les modèles issus de l'analyse fractale.

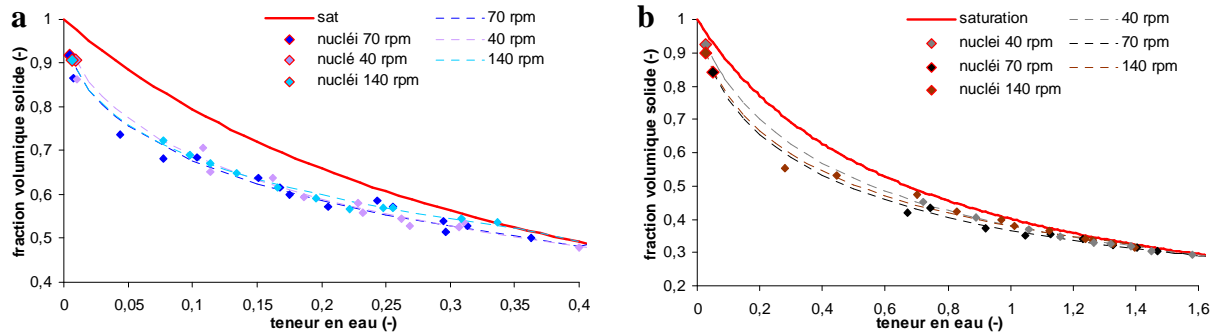


Figure 3. 26. Influence de la vitesse de rotation des pâles sur la texturation des agglomérats
a) kaolin, b) cellulose microcristalline

La figure 3.26 permet de constater que la vitesse de rotation des pâles n'a pas d'influence sur l'évolution texturale des agglomérats dans la mesure où les courbes, exprimant l'équation 3.14 pour chaque vitesse de rotation, sont confondues. La figure 3.27 illustre l'influence de la vitesse de rotation des pâles sur le processus de croissance et de formation de la pâte.

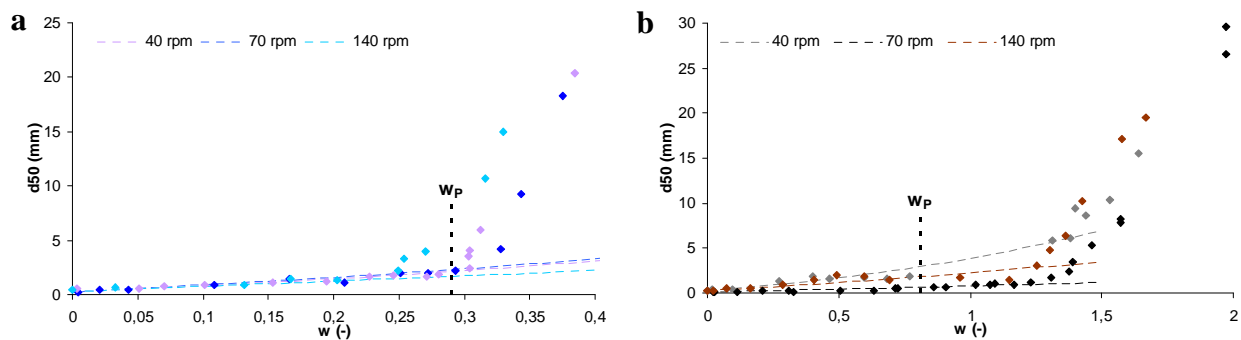


Figure 3. 27. Influence de la vitesse de rotation des pâles sur la croissance des agglomérats.
a) kaolin, b) cellulose microcristalline

Concernant la transition pâteuse, elle intervient, quelle que soit la vitesse de rotation étudiée, pour des teneurs en eau voisines qui sont supérieures à la limite de plasticité dans le cas de la cellulose microcristalline ou proches de cette dernière pour ce qui est du kaolin. Il semblerait néanmoins que les vitesses de 40 et de 140 rpm induisent un léger décalage du phénomène de prise en masse vers les teneurs en eau les plus basses. Le tableau 3.5 récapitule les valeurs prises par les paramètres des équations 3.9 et 3.17 pour les différentes vitesses étudiées. Dans la gamme de vitesses étudiées et pour les contraintes associées à un mélangeur à faible cisaillement, les cinq paramètres restent, pour un même produit, dans des ordres de grandeur identiques. Ceci est tout particulièrement vrai pour le kaolin, la cellulose microcristalline manifeste pour sa part un peu plus de variabilité et les résultats à 40 et 140 rpm s'écartent légèrement de ceux obtenus à 70 rpm.

Tableau 3. 5. Influence de la vitesse des pâles sur les paramètres des équations 3.9 et 3.17

	Vitesse (rpm)	n (-)	w_{sat} (-)	d_{50}^N (mm)	Φ_N (-)	D^I (-)
Kaolin	40	0,37	0,44	0,29	0,91	2,73
	70	0,43	0,42	0,27	0,92	2,75
	140	0,46	0,35	0,28	0,91	2,72
Cellulose Microcristalline	40	0,17	1,66	0,38	0,92	2,62
	70	0,26	1,75	0,15	0,84	2,50
	140	0,27	1,40	0,31	0,90	2,56

Ceci révèle la nature des contraintes ayant lieu au sein du malaxeur et qui sont caractérisées par un équilibre entre les forces de compression et de cisaillement. Les premières tendent à faciliter la formation de la pâte alors que les secondes s'y opposent. A 40 rpm, le cisaillement serait de moindre importance qu'à 70 rpm et, à 140 rpm, les contraintes de compression seraient supérieures à celles pouvant avoir lieu à 70 rpm. Ceci pourrait expliquer que ces deux vitesses permettent une formation de la pâte pour des teneurs en eau inférieures. La vitesse de 70 rpm représenterait des conditions qui assurent un équilibre entre les deux types de forces existant au sein du malaxeur. Si pour le kaolin la première phase de croissance des agglomérats ne semble pas influencée par la vitesse de rotation de la pâle, il n'en est pas de même pour les agglomérats de cellulose microcristalline qui y sont plus sensibles. La plus grande malléabilité de ces agglomérats et le déplacement des équilibres des contraintes associé aux vitesses de 40 et 140 rpm leur permet de coalescer pour des teneurs en eau plus faibles et ainsi de former des structures légèrement plus grandes. La prise en masse n'est néanmoins possible que lorsque ces dernières seront saturées en liquide (figure 3.26).

A la vue des résultats, la vitesse de rotation de la pâle ne semble donc pas être un facteur susceptible d'influencer grandement le phénomène d'agglomération.

3.3.1.2.3. Influence du mode de mouillage

Le dernier paramètre opératoire dont l'influence va être étudiée est le mode de mouillage. Deux procédures d'ajout du liquide ont en effet été testées pour le kaolin. La première méthode est obtenue par versement sous forme d'un filet liquide au sein du bol, la seconde consiste en une pulvérisation du liquide. La répartition de la taille des gouttes pulvérisées est fournie figure 3.6. Les d_{25}^g , d_{50}^g et d_{75}^g (avec d_i^g représentant le diamètre de la goutte dont la valeur est supérieure à celui de $i\%$ de la population en nombre) relatifs à cette distribution ont des valeurs respectivement égales à 0,21, 0,30 et 0,42 mm. Les autres paramètres opératoires sont maintenus constants : le cycle de malaxage est de nature discontinu avec une vitesse de rotation des pâles égale à 70 rpm. On confirme une nouvelle fois, pour ces conditions opératoires, la croissance fractale des agglomérats. L'influence du mode d'alimentation en liquide sur les paramètres des équations 3.9 et 3.17 est synthétisée dans le tableau 3.6.

Tableau 3. 6. Influence du mode de mouillage sur les paramètres des équations 3.9 et 3.14

mode de mouillage	fraction granulométrique	n (-)	w_{sat} (-)	d_i^N (mm)	Φ_N (-)	D^f (-)
versement	$i=50\%$	0,43	0,42	0,27	0,92	2,75
pulvérisation	$i=25\%$	0,75	0,39	0,10	0,80	2,59
	$i=50\%$			0,14	0,79	2,68
	$i=75\%$			0,15	0,80	2,78

A l'issue des expériences menées par pulvérisation du liquide sur le lit de kaolin, il est possible d'observer que le diamètre médian des nuclei formés va être nettement plus faible que celui obtenu après versement (0,14 mm au lieu de 0,27 mm). Ce résultat ne semble pas surprenant dans la mesure où il est admis que les nuclei sont issus de l'impact d'une goutte de liant avec le lit de poudre. Même si aucune mesure n'a pu être effectuée sur le filet liquide entrant en contact avec la poudre lors du mouillage par versement, il est évident que son impact doit entraîner la formation de plus grosses gouttes dont la taille est nettement supérieures à celles obtenues par pulvérisation. L'analyse fractale du phénomène d'agglomération permet donc, *via* l'équation 3.17, de prendre ce paramètre en considération et de distinguer l'influence du mode de mouillage sur le diamètre du nucleus. Les compacités de ce dernier sont également plus faibles dans le cas du processus de pulvérisation tout comme la

dimension fractale relative à la fraction granulométrique représentative du d_{50} de la population (2,68 au lieu de 2,75). Ceci est en accord avec les résultats présentés par Gluba (2003).

Ainsi, à partir d'un nucleus moins compact, l'évolution texturale des agglomérats obtenus par pulvérisation se manifeste par une incorporation accrue de vide. Ce phénomène est observable sur la figure 3.28a.

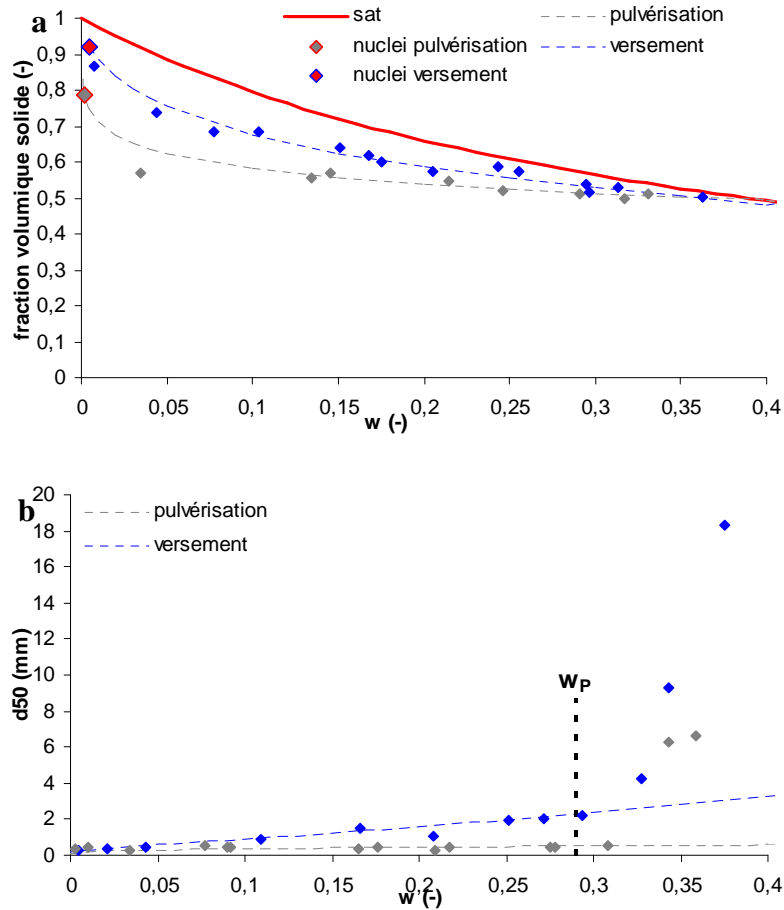


Figure 3. 28. Influence du mode de mouillage sur (a) l'évolution texturale et (b) dimensionnelle des agglomérats de kaolin

Il apparaît en effet clairement une différence entre les courbes obtenues pour les deux modes de mouillage. Cette distinction, d'autant plus marquée que la teneur en eau est basse, montre bien que les agglomérats obtenus par pulvérisation sont, quelle que soit la teneur en eau, toujours moins compacts que ceux obtenus par versement du liquide. Mais les conséquences du mode de mouillage sont également observables sur la figure 3.28b où est envisagée l'évolution de la taille des agglomérats. Il est logique d'observer une croissance plus faible au cours des essais réalisés par pulvérisation dans la mesure où les générateurs de la croissance

fractale sont de plus faible taille. Le mode de mouillage ne semble néanmoins pas influencer la teneur en eau de transition pâteuse qui est très voisine pour les deux modes.

L'analyse fractale de l'agglomération pour le mode de mouillage par pulvérisation manifeste, contrairement à ce qui avait été évoqué dans la partie 3.3.1.1., une dépendance à l'égard de la fraction granulométrique considérée. Le diamètre du nucleus ainsi que la dimension fractale calculée vont croître avec le diamètre des agglomérats constitutifs d'une même population. Si l'on considère que les nuclei sont d'autant plus petits que la goutte ayant impactée la poudre lors de leur formation était également petite, ce phénomène marque donc l'influence de la taille des gouttes sur le processus d'agglomération. Il devient ainsi possible de faire correspondre aux d_{25}^N , d_{50}^N et d_{75}^N les d_{25}^g , d_{50}^g et d_{75}^g des gouttes susceptibles de les avoir formés. Le fait que le diamètre des gouttes soit supérieur aux diamètres des nuclei dont elles sont sensées être à l'origine constitue une anomalie en rapport avec la théorie de la nucléation qui indique qu'une goutte a la même taille que les nuclei dont elles sont à l'origine (Ennis et Litster, 1997). Celle-ci est explicable par le mode de mesure de la taille des gouttes. Ces dernières sont mesurées après impact sur une plaque de verre. Malgré les précautions prises pour limiter le mouillage de la plaque par le liquide (en traitant sa surface avec une substance hydrophobe) il est impossible de proscrire complètement l'aplatissement des gouttes. Le diamètre des gouttes mesuré est donc toujours supérieur à leur diamètre réel. Ceci n'exclut néanmoins pas la possibilité d'étudier l'influence de l'augmentation de la taille des gouttes sur la croissance des agglomérats (figure 3.29), en gardant comme taille de goutte la valeur indicative mesurée sur la plaque de verre.

Conformément à ce que l'on pouvait s'attendre, et en accord avec les résultats de la figure 3.28b, la croissance, toujours modélisable par l'équation 3.17 quelle que soit la taille de la goutte, sera d'autant plus soutenue que la taille des gouttes, et donc celle des nuclei, sera grande. Ce résultat permet de conférer aux conditions opératoires choisies, les caractéristiques d'un régime contrôlé par la taille des gouttes (Hapgood *et al.*, 2003). Concernant l'évolution de la dimension fractale avec la taille de la goutte, il semblerait qu'elle atteigne une valeur voisine de celle obtenue par versement pour les tailles de gouttes pulvérisées les plus élevées. Ainsi, il paraît émerger de cette conclusion le fait que le processus d'agglomération dépend de la taille des gouttes jusqu'à une taille critique où toute augmentation ultérieure du diamètre de ces dernières n'aura plus d'influence sur la croissance des agglomérats. Cette taille critique est très probablement liée à la longueur capillaire. Mais n'ayant pas pu tester suffisamment de diamètres de gouttes, nous ne pouvons que supputer cette assertion qui pourra être infirmée ou

confirmée par des essais destinés à mieux définir le domaine d'influence du régime de gouttes. Ceci rejoint complètement les observations d'Abberger (2002) ou de Gluba (2003) dans le sens où, dès que la taille de la goutte est suffisamment grande pour entraîner une formation du nucleus par un processus d'immersion, toute croissance ultérieure de cette dernière ne modifiera plus l'évolution du processus d'agglomération.

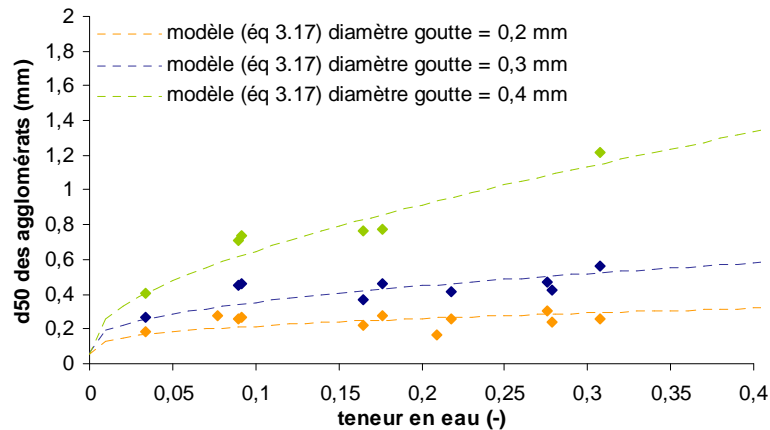


Figure 3. 29. Influence de la taille des gouttes sur la croissance des agglomérats de kaolin

Ce paragraphe révèle que la croissance fractale des agglomérats est une phénoménologie que l'on retrouve systématiquement lors de l'étude de l'agglomération dans les mélangeurs à faible cisaillement et ce quels que soient les paramètres opératoires retenus. Les quelques paramètres étudiés s'inscrivent dans le cadre de l'initiation d'un véritable plan expérimental dont l'objectif ultime sera l'éventuelle corrélation des paramètres des équations 3.9 et 3.17 à des propriétés physiques des milieux ou à des variables du procédé. Cette seconde étape est nécessaire pour faciliter l'utilisation des équations proposées et dont le nombre de paramètres de calage demeure, à l'heure actuelle, encore trop grand.

3.3.2. Phénomène à l'échelle du lit d'agglomérat

De précédentes études menées sur des milieux idéaux (billes de verre) font mention de l'influence de la teneur en eau sur l'état de compacité d'un lit de particules (Feng et Yu, 1998, 2000 ; Zou *et al.*, 2003). Néanmoins cette influence n'a été que partiellement étudiée et expliquée sur des milieux réels. L'étude menée par Yu *et al.* (1995) sur l'agglomération du charbon a certes permis de montrer que la densité vrac du lit d'agglomérat tendait à décroître lors de l'augmentation de la teneur en eau, cependant, l'expérience n'a pas été menée sur

l'intégralité du domaine hydrique. Pourtant, l'influence de la teneur en eau sur l'évolution de la densité d'un milieu granulaire peut s'avérer être un paramètre technologique important : il est par exemple utilisé en géotechnique pour déterminer la compactibilité des géomatériaux et la portance optimale d'un remblai. Il nous a donc semblé intéressant de localiser, au sein du diagramme hydro-textural, l'évolution des états de compacité du milieu en cours de mouillage.

Nous aborderons cette problématique de la même façon que dans la partie précédente : dans un premier temps nous analyserons le milieu granulaire vrac pour des paramètres opératoires fixés (cycle de malaxage discontinu, vitesse de rotation de la pâle de 70 rpm, administration du liquide par versement), puis nous étudierons l'influence éventuelle de paramètres opératoires sur le phénomène à cette échelle.

3.3.2.1 Texturation à paramètres opératoires constants

3.3.2.1.1 Les courbes de texturation

La figure 3.30 caractérise l'évolution de l'état de compacité des lits granulaires vrac en fonction de la teneur en eau. En regard des résultats expérimentaux, une phénoménologie commune à l'ensemble des matières premières étudiées se dégage. L'évolution de la fraction volumique solide du lit granulaire n'est pas aléatoire, elle obéit à une logique de texturation que nous appellerons par la suite « **phénomène de texturation** ». Ce phénomène se manifeste systématiquement par la succession de trois phases distinctes. La première de ces phases est le **foisonnement**, apparaissant pour les faibles teneurs en eau, au cours duquel la fraction volumique du milieu va décroître consécutivement à l'augmentation de la teneur en eau. L'amplitude de cette phase varie suivant la nature du produit. La gamme de teneur en eau au sein de laquelle elle est susceptible de s'inscrire fluctue également beaucoup. La diminution de la fraction volumique du milieu, le menant vers un état de compacité minimum (Φ_{min}), va se traduire par une expansion du volume occupé par le mélange humide. Ce phénomène est particulièrement marqué dans le cas de la cellulose microcristalline dont la variation de la compacité au cours de cette phase est la plus forte des trois produits. Le foisonnement est en revanche très discret pour le kaolin et intervient sur un domaine hydrique très faiblement étendu (1,5%).

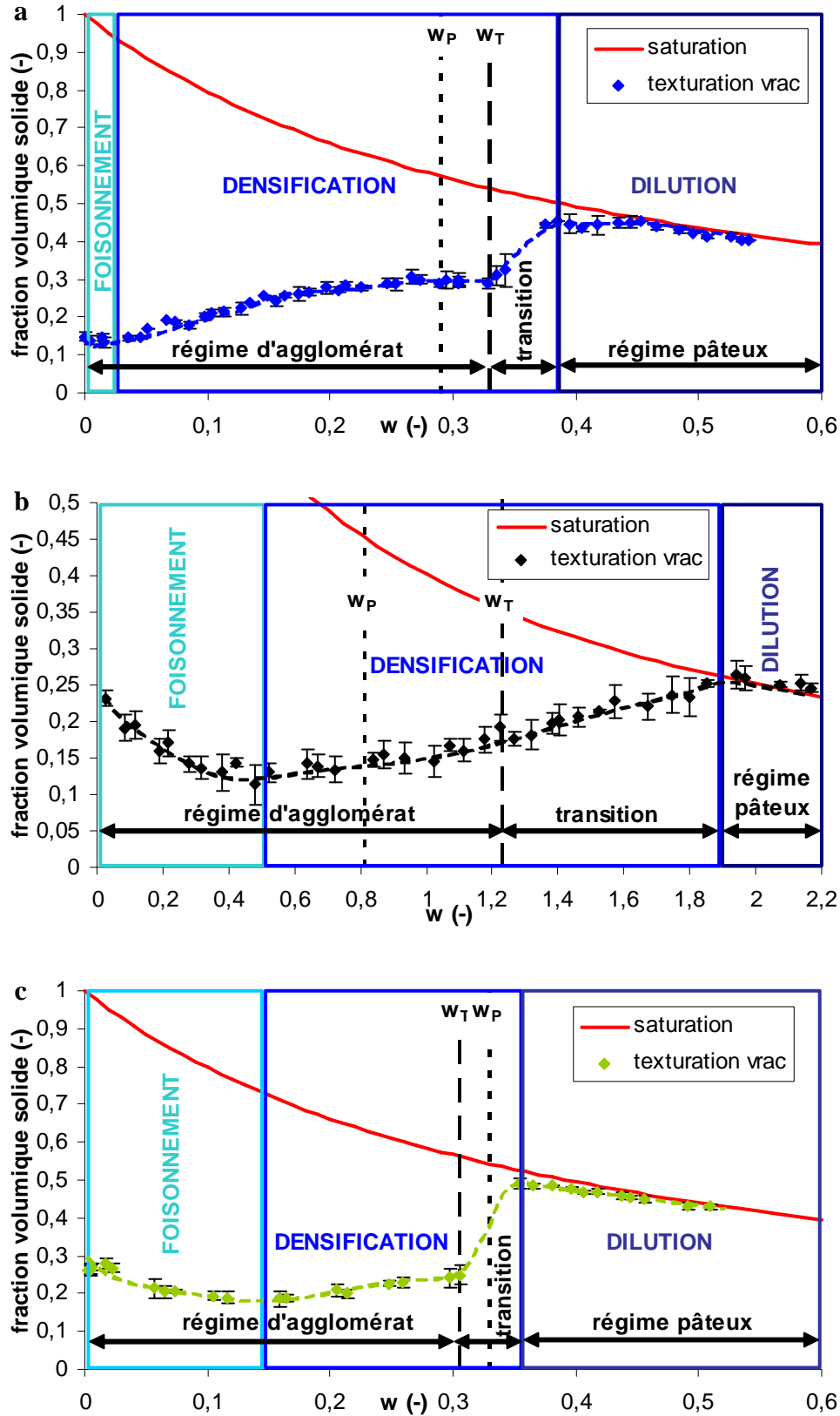


Figure 3. 30. Mise en évidence du phénomène de texturation, a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium

Successivement au foisonnement intervient une phase de **densification**. Elle se décompose en deux parties pour le kaolin et le phosphate de calcium : immédiatement après la fin du phénomène de foisonnement, sa pente est faible ; mais, après le franchissement d'une teneur en eau de transition (w_T), cette dernière augmente brusquement pour permettre au milieu de rejoindre son état de densification optimal (Φ_{opt}). Cette teneur en eau de transition correspond à celle à partir de laquelle le modèle de croissance fractal ne permet plus de représenter fidèlement l'évolution dimensionnelle des agglomérats (figure 3.23). Ainsi, les analyses texturales et dimensionnelles s'enrichissent mutuellement et permettent de confirmer le phénomène de prise en masse du milieu pour une teneur en eau égale à w_T . La densification de la cellulose microcristalline est monotone et l'on ne parvient pas à discerner de changement de pente dans la phase de densification même pour la teneur en eau de transition. Bien que s'étendant sur une large gamme de teneur en eau (>140%), la phase de densification de la cellulose est relativement peu marquée comparativement aux deux autres produits dont le gain de compacité est de plus de 0,3. Néanmoins, la plus grande partie de leur compaction s'effectue après w_T et correspond à l'apparition des morceaux de pâte. La fin de cette phase est marquée par l'obtention d'un optimum de densification (Φ_{opt}) qui correspond à un degré de saturation toujours voisin de 80-90%. Cet optimum appartient donc à la courbe des optima de densification mis en évidence par Proctor et correspond à celui d'un milieu dont l'arrangement est uniquement dû aux contraintes gravitaires. La dernière étape du phénomène de texturation est marquée par une phase de **dilution** durant laquelle le milieu va voir sa fraction volumique solide diminuer et sa saturation en liquide augmenter.

Une fois saturé, le milieu n'aura plus d'autre possibilité que de s'expanser sous l'effet de l'ajout d'eau. Quand la limite de liquidité est franchie, il pénètre dans le domaine des suspensions (dures puis molles) avant d'atteindre sa limite de décantation. Les mécanismes se déroulant au cours de cette phase de dilution sortent de notre champ d'investigation ; les milieux s'y exprimant ont été décrits de manière très approfondie par de nombreux auteurs dont Coussot et Ancey (1999).

L'évolution morphologique du milieu s'inscrit entre les différentes limites bornant les trois phases du phénomène de texturation. Le régime d'agglomérat, caractérisant l'existence d'un milieu discontinu à l'échelle du bol du malaxeur, se manifeste entre l'état sec et w_T . Lui succède ensuite une zone de transition au cours de laquelle les agglomérats coalescent et fusionnent progressivement pour générer une pâte continue qui est obtenue à l'optimum de densification. Pour ces teneurs en eau, le milieu contient encore de l'air occlus qui sera

progressivement remplacé par de l'eau au cours de la phase de dilution qui constitue ainsi le domaine d'expression du régime pâteux.

Pour plus de précisions, les valeurs de fraction volumique solide et les degrés de saturation caractéristiques des trois phases du phénomène de texturation sont mentionnées au sein du tableau A.1 présenté en annexe.

Le phénomène de texturation décrit donc l'évolution texturale et morphologique des milieux granulaires humidifiés à l'échelle du lit d'agglomérat. Une certaine latitude dans l'expression des trois phases successives marque cependant la variabilité du phénomène de texturation vis-à-vis des caractéristiques physico-chimiques du produit considéré. Il présente néanmoins une invariance dans son expression quelle que soit l'échelle d'observation. Les différentes tailles d'emporte pièce utilisées pour observer le phénomène, constituant autant de Volume Elémentaire Représentatif dont la valeur est successivement fixée à 320, 1680 et 5300 mm³, permettent de constater que le phénomène de texturation n'y est pas sensible (figure 3.31).

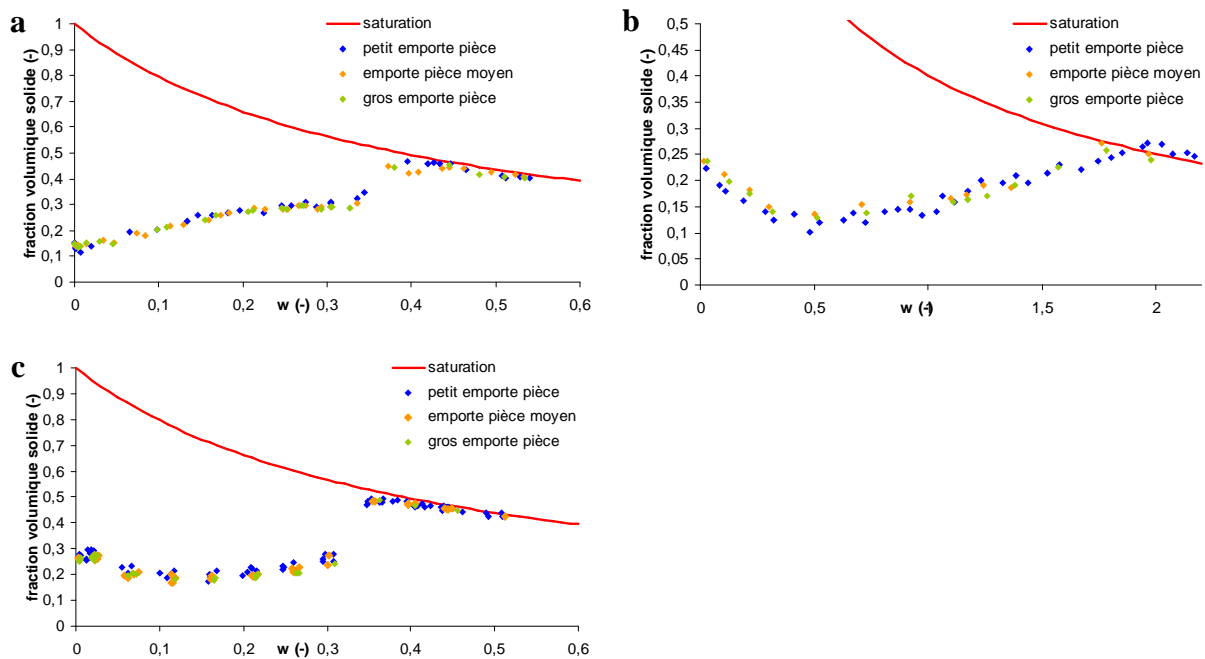


Figure 3. 31. Manifestation de l'indépendance du phénomène de texturation à la taille de l'emporte pièce ayant permis d'effectuer les prélèvements

3.3.2.1.2 Les courbes wattmétriques

La figure 3.32 permet d'établir une comparaison entre l'allure des courbes de texturation et les profils de consommation énergétique issus des mesures wattmétriques réalisées en cours de malaxage. A l'exception de la diminution de la consommation énergétique ayant lieu au cours de la phase de foisonnement, ces profils sont en conformité avec les résultats de la

littérature (Betz *et al.*, 2003) issus du mouillage des bétons. La diminution énergétique enregistrée pendant la phase de foisonnement n'a pas été décrite, dans la mesure où le domaine de teneur en eau de fabrication des bétons, secteur où les profils de consommation énergétique sont le plus couramment utilisés, correspond à des mouillages supérieurs.

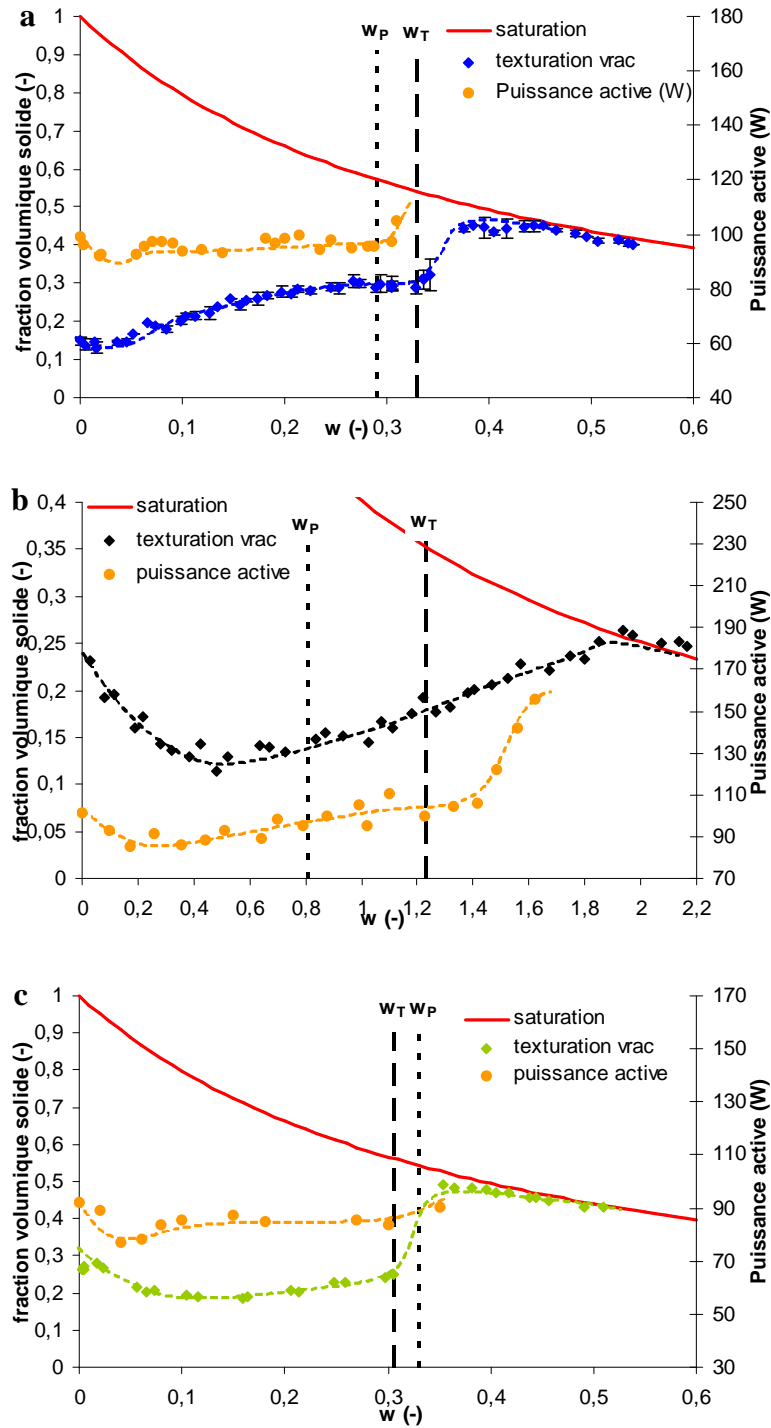


Figure 3. 32. Comparaison de l'allure du phénomène de texturation à celle du profil de consommation énergétique. a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium

Cette figure met en évidence des similitudes entre les courbes wattmétriques et celles décrivant le phénomène de texturation. Dans la mesure où le profil de consommation énergétique est relié à l'état de consistance du milieu (Poullain, 2003), les mesures wattmétriques permettent ainsi de relier l'état hydro-textural du milieu à ses propriétés rhéologiques. Pour les faibles ajouts d'eau, la consommation énergétique va décroître grâce à la diminution de l'effort à fournir pour cisailer le milieu du fait de son expansion mais également de la lubrification des contacts entre les particules. Pendant la première phase de densification, l'augmentation de la consommation énergétique n'est pas très prononcée. Cette période correspond à celle au cours de laquelle le milieu est constitué d'un mélange de poudre et d'agglomérats puis d'agglomérats seuls. Ces structures discontinues n'exercent pas une résistance suffisante à la rotation de la pâle pour que cela entraîne une variation de puissance plus marquée. Ainsi, le profil énergétique reste relativement plat. Par contre, après le franchissement de w_T , et dès que le milieu tend à se transformer en une pâte continue, le profil énergétique va croître brusquement. Le cas de la cellulose microcristalline est une nouvelle fois particulier dans la mesure où l'augmentation de la puissance consommée est nettement plus marquée que pour les deux autres produits durant la phase de densification. Ceci peut s'expliquer par le fait que le bol est plus rempli lors des essais menés sur la cellulose microcristalline dans la mesure où la masse sèche initialement introduite est toujours identique (200 g) mais que la masse volumique réelle de ce produit est la plus faible des trois. Le profil de consommation énergétique de la cellulose microcristalline est également plus marqué du fait que les agglomérats manifestent, entre eux, beaucoup plus de cohésion sur tout le domaine hydrique correspondant à la densification. Ils entrent plus facilement en interaction que dans le cas du kaolin et du phosphate de calcium. C'est sans doute la raison pour laquelle la cellulose microcristalline ne manifeste pas de saut brusque de compaction et que la densification de ce produit s'effectue de manière plus progressive. Néanmoins, même si la genèse de la pâte s'effectue sans augmentation brutale de la fraction volumique solide, il est possible de constater que la consommation énergétique croît brutalement après la teneur en eau de transition (w_T). Du fait que la pâte générée par la cellulose microcristalline est particulièrement malléable et aérée, les mesures de compacité n'ont pas permis de mettre en évidence la transition entre un milieu constitué d'un lit d'agglomérats discontinu et un milieu pâteux continu. Les mesures dimensionnelles et wattmétriques ont permis de palier à cette lacune.

3.3.2.1.3 Analyse du phénomène de texturation

Afin d'analyser la nature des mécanismes entrant en jeu dans l'évolution du phénomène de texturation, il est nécessaire de se transposer à l'échelle des éléments constitutifs du lit vrac et dans un premier lieu à l'évolution d'un des paramètres granulométriques de la distribution à savoir l'indice de dispersion granulométrique (DP). La valeur de ce dernier, calculée à l'aide de l'équation 3.1, est effectivement susceptible d'influencer l'état de compacité d'un milieu remanié comme le montre le schéma de la figure 3.33.

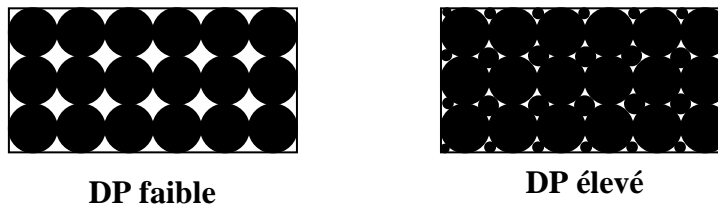


Figure 3. 33. Variation de la compacité d'un milieu remanié en fonction de la valeur de DP

Un DP faible, caractéristique d'une distribution de taille homogène, ne permet pas au milieu d'atteindre des compacités très élevées dans la mesure où les vides inter-agglomérats ne peuvent être comblés par des entités de plus petite taille. A l'opposé, dès que la répartition granulométrique s'élargit, la compacité s'accroît du fait de la possibilité de remplissage des pores par les agglomérats de plus petite taille. La figure 3.34 qui suit montre l'évolution de ce paramètre de dispersion granulométrique pour chaque produit sur l'intégralité du régime d'agglomérat. Pour tous les produits étudiés, l'allure est identique et se traduit invariablement par une diminution de la valeur de DP sur l'intégralité du domaine hydrique correspondant au foisonnement. A son issue, sa valeur augmente brusquement pour atteindre un optimum à partir duquel il va de nouveau décroître pendant la phase de densification. Ainsi, cette analyse permet de mettre en évidence que la perte de compacité relative au phénomène de foisonnement est associée à une augmentation constante de l'homogénéité de la répartition granulométrique. Ce dernier facteur constitue sans aucun doute la cause principale de l'expansion observée à l'issue de la phase de remaniement du milieu par les pâles du malaxeur. Néanmoins, il ne faut pas exclure l'influence de la présence du liquide qui va, par des mécanismes d'adhésion ou par la genèse de ponts capillaires, amplifier cette tendance en réduisant encore un peu plus les degrés de liberté permettant l'arrangement des agglomérats les uns par rapport aux autres.

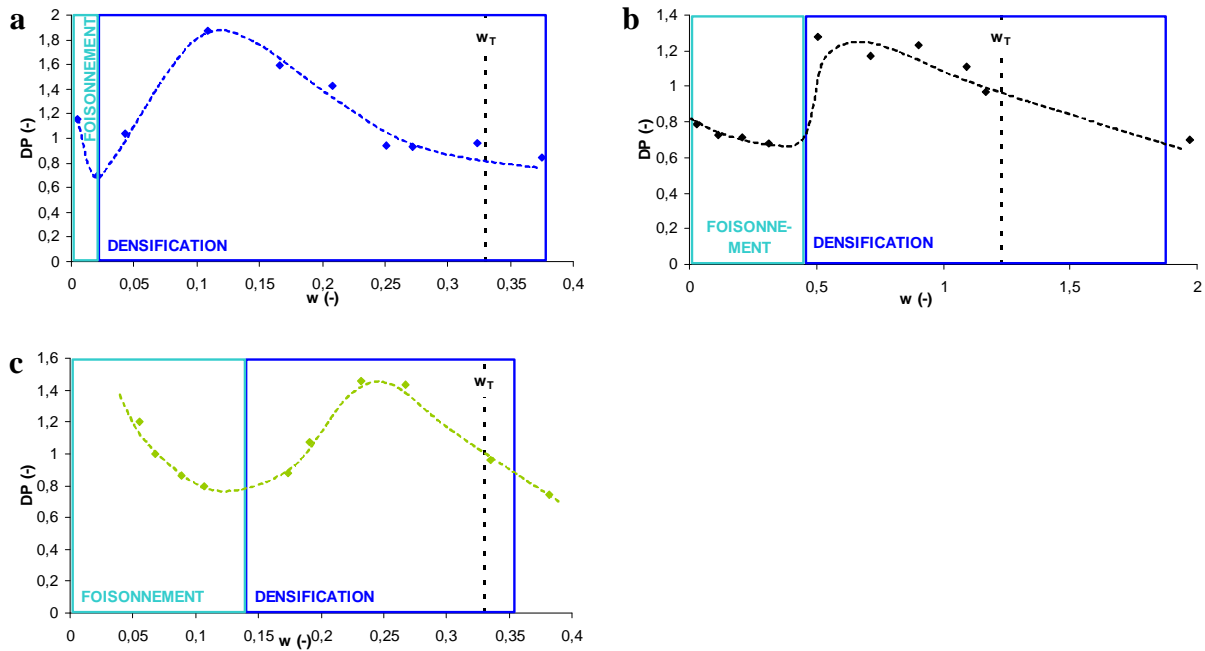


Figure 3. 34. Evolution du paramètre de dispersion (DP) en fonction de la teneur en eau. a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium

L'inversement de la tendance et la brusque augmentation du DP au début de la phase de densification permet aux agglomérats de trouver un meilleur arrangement à l'issue du remaniement. L'accroissement moyen des entités du mélange (et donc l'augmentation de leur masse) leur permet également d'être de moins en moins sensibles aux mécanismes d'adhésion ou de pontage par le liquide mouillant. La diminution du DP qui suit cet optimum est causée par la coalescence progressive des agglomérats qui forment des structures dont la taille est sensiblement identique. Cette dernière n'est pas marquée par une perte simultanée de compacité du mélange ; un autre mécanisme doit donc intervenir pour permettre une continuité dans la densification à l'échelle globale.

La description précise de l'influence d'une contrainte de tassement sur l'évolution du phénomène de texturation sera un des objectifs de la dernière partie de ce manuscrit, néanmoins les résultats de ces essais peuvent d'ores et déjà présenter un intérêt dans la mesure où ils nous permettent de déterminer, pour chaque mouillage étudié, la valeur de l'indice d'Hausner (Hr). Ce dernier est défini par le rapport de la valeur de la densité tassée sur la densité non tassée et nous permet d'approcher la valeur de la sphéricité moyenne du milieu ayant subi le processus de tassement *via* l'équation 1.13. Cette dernière est issue d'une analyse statistique ayant montrée que la sphéricité évoluait, en fonction de l'indice d'Hausner, en suivant une loi puissance décroissante (Zou et Yu, 1996). Il est ainsi possible de faire

correspondre à chaque mouillage étudié la valeur de l' Hr et de la sphéricité lui correspondant (tableau 3.7).

Tableau 3. 7 Evolution de l'indice d'Hausner (Hr) et de la sphéricité avec la teneur en eau

	$w (-)$	$Hr (-)$	sphéricité $(-)$
Kaolin	0	1,52	-0,09
	0,04	1,40	0,17
	0,11	1,27	0,48
	0,17	1,15	0,79
	0,33	1,08	1,00
	0,21	1,16	0,77
	0,25	1,12	0,89
	0,28	1,13	0,87
	0,39	1,07	1,04
	0,44	1,06	1,05
Cellulose Micro- Cristalline	0,08	1,49	-0,03
	0,16	1,49	-0,03
	0,26	1,45	0,06
	0,36	1,42	0,13
	0,47	1,40	0,17
	0,78	1,38	0,21
	0,90	1,33	0,33
	1,09	1,31	0,37
	1,20	1,27	0,47
Phosphate de Calcium	1,50	1,24	0,57
	0,03	1,88	-0,76
	0,06	1,65	-0,36
	0,10	1,64	-0,34
	0,15	1,52	-0,09
	0,17	1,45	0,05
	0,32	1,40	0,17

Il est connu que la sphéricité est un des facteurs susceptible d'influencer la densité vrac d'un milieu granulaire. Les résultats obtenus permettent ainsi de vérifier l'influence de ce facteur dans le cadre de l'augmentation de la fraction volumique solide observée durant la phase de densification. Il est cependant possible d'observer que les valeurs de sphéricité présentées au sein du tableau 3.8 sont parfois légèrement inférieures à 0 ou supérieures à 1. Ceci constitue de prime abord une anomalie physique liée au calage des résultats expérimentaux sur un modèle statistique dont le coefficient de corrélation doit être inférieur à 1. Comme le préconisent les auteurs de ce modèle, les valeurs de sphéricité obtenues à l'issue du calcul ne doivent pas être considérées comme exactes. Elle permettent néanmoins de suivre l'évolution de la sphéricité en fonction de la teneur en eau pour chaque mouillage réalisé. Comme en témoigne la figure 3.35a, la sphéricité croît sur tout le domaine hydrique des trois produits considérés. Par ailleurs, en faisant correspondre les valeurs de sphéricité à celles des fractions volumiques solides des essais correspondants, il est possible d'observer qu'il existe une

relation relativement bien corrélée entre l'évolution de ce facteur de forme et l'état de compaction du milieu. Conformément à ce qui est mentionné dans la littérature, une augmentation de la sphéricité contribue à améliorer l'arrangement des agglomérats entre eux. Il s'avérerait ainsi que l'augmentation de ce facteur de forme annihile l'effet de la diminution du paramètre de dispersion sur l'état de compacité du milieu durant la phase de densification et permette au final une augmentation de la valeur de la fraction volumique solide. Néanmoins, la sphéricité croît également tout au long de la phase de foisonnement, deux hypothèses peuvent expliquer le fait que ce phénomène n'ait pas les mêmes conséquences qu'au cours de la phase de densification : (i) les valeurs de sphéricité n'ont pas encore dépassé un seuil permettant aux effets de la sphéricité de supplanter ceux liés au paramètre de dispersion ; et/ou (ii) l'action des films liquides et des ponts capillaires entre les petites structures présentes à ces teneurs en eau inhibe les effets bénéfiques de l'augmentation de la sphéricité en empêchant les réarrangements.

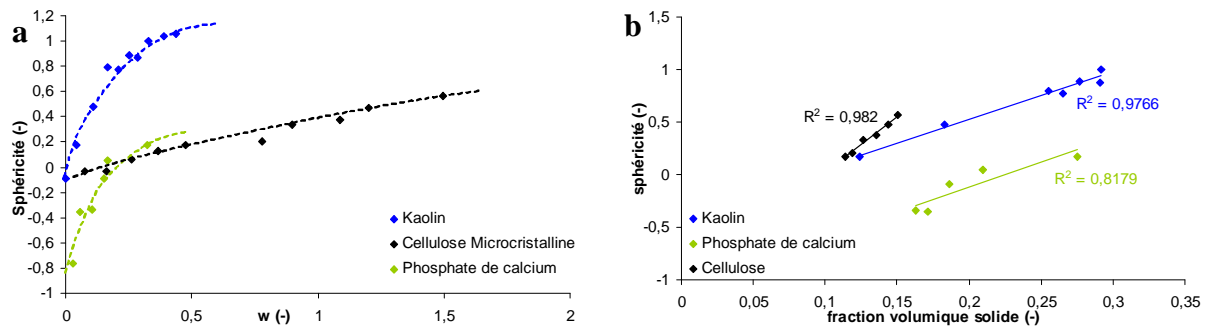


Figure 3.35. a) évolution de la sphéricité sur le domaine hydrique, b) corrélation entre la sphéricité et la fraction volumique solide au cours de la phase de densification

A l'issue de cette section, il s'avère que l'évolution texturale d'un milieu vrac est décomposée en trois phases : foisonnement, densification et dilution. Leur enchaînement semble étroitement lié à l'évolution des paramètres géométriques de la population d'agglomérats. Par ailleurs, l'état de l'eau au sein du milieu et l'expression des forces relatives à la phase liquide sont également susceptibles d'intervenir pour les faibles mouillages et lorsque les entités sont encore relativement petites pour y être sensibles.

Après avoir décrit le phénomène de texturation à paramètre opératoire fixé, nous allons maintenant étudier les conséquences éventuelles de la modification des paramètres opératoires sur son allure.

3.3.2.2 Influence des paramètres opératoires sur la texturation

3.3.2.2.1. Influence de la nature du cycle de malaxage

A l'instar de ce qui avait pu être mis en évidence à l'échelle des agglomérats la figure 3.36 permet de constater que la nature du cycle de malaxage n'influence pas l'allure du phénomène de texturation des trois produits étudiés. Les courbes sont en effet confondues que le cycle de malaxage se déroule selon un mode discontinu ou continu. Cependant, au-delà de la nature même du cycle, il est possible de conclure que la durée de malaxage et le débit d'incorporation du liquide de mouillage sont également des facteurs n'influençant pas la texturation d'un milieu granulaire humide (dans les gammes de temps et de débit étudiées) dans la mesure où la modification du cycle change également la valeur de ces paramètres.

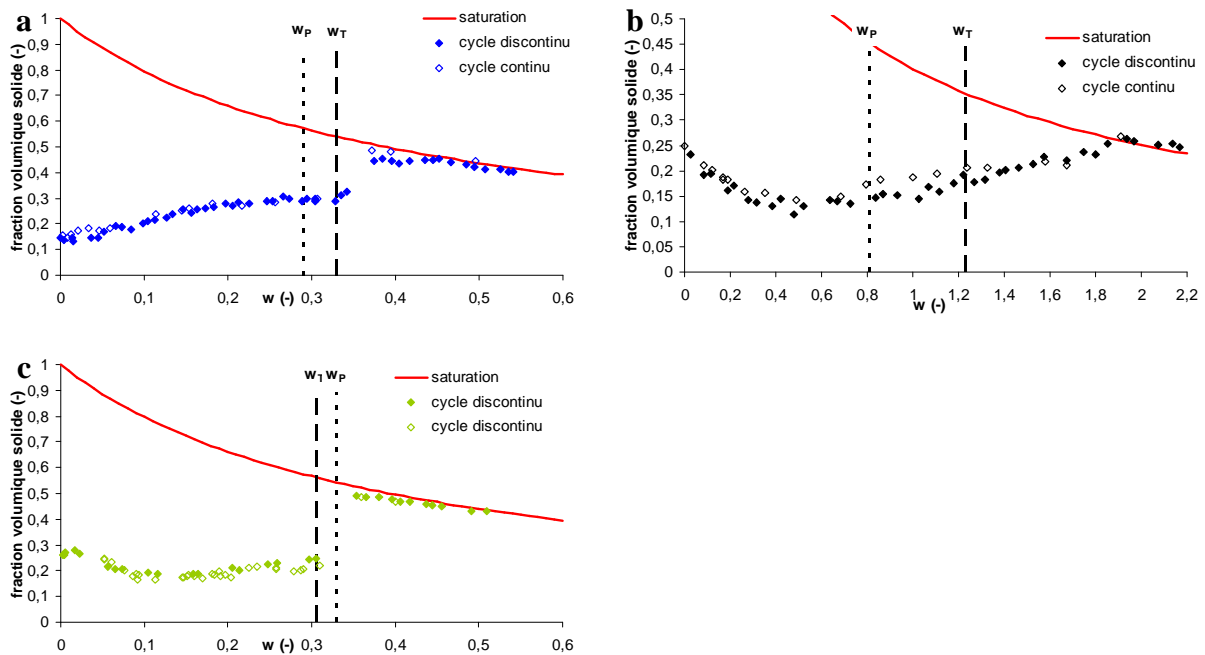


Figure 3. 36. Influence de la nature du cycle de malaxage sur le phénomène de texturation, a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium

3.3.2.2.2. Influence de la vitesse de rotation de la pâte

L'augmentation de la vitesse de rotation du mobile d'agitation du malaxeur ne va pas avoir d'influence sur l'allure du phénomène de texturation. Conformément à ce qui avait été mis en évidence à l'échelle des agglomérats, les courbes de texturation vont en effet être

parfaitement confondues sur tout le régime d'agglomérat jusqu'à la transition pâteuse (figure 3.37).

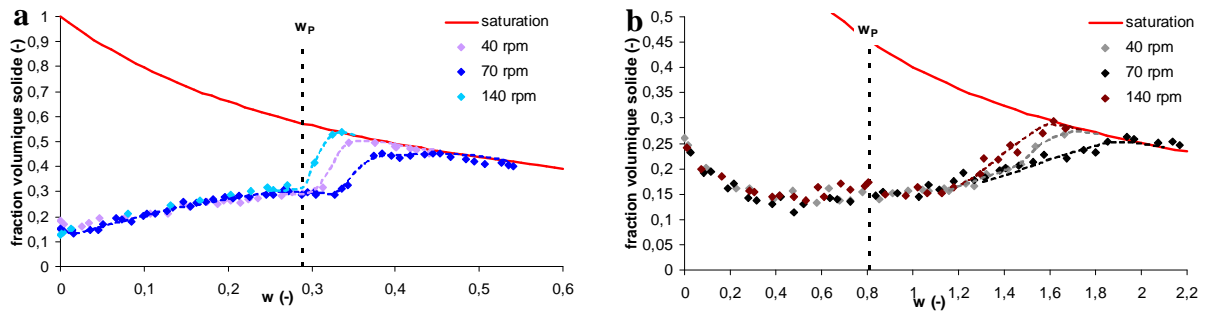


Figure 3. 37. Influence de la vitesse de rotation des pâles sur le phénomène de texturation, a) kaolin, b) cellulose microcristalline

Cette dernière va par contre intervenir plus ou moins précocement selon la vitesse en respectant l'ordre suivant : 140 rpm, 40 rpm et enfin 70 rpm. Ce décalage entre les différentes vitesses est, comme nous l'avons déjà mentionné préalablement, lié à l'équilibre des forces s'exprimant au sein du malaxeur. Une vitesse de rotation des pâles de 70 rpm caractérise un état d'équilibre satisfaisant entre les forces de cisaillement et de compression dont les résultantes sont antagonistes vis-à-vis de la formation de la pâte. L'une, le cisaillement, retarde sa formation alors que les forces de compression la favorise. Ainsi, l'augmentation ou la diminution de la vitesse déplace l'équilibre et autorise la formation de la pâte pour une teneur en eau plus faible. Cette teneur en eau est néanmoins toujours supérieure à la limite de plasticité dont le franchissement semble ainsi être une condition nécessaire mais non suffisante à la formation de la pâte qui dépend également de l'amplitude et du type de contrainte s'exerçant au sein du malaxeur. Après cette transition pâteuse, le milieu granulaire va rejoindre la courbe de saturation pour des teneurs en eau d'autant plus faibles et une pente d'autant plus forte que la valeur de la transition pâteuse est basse. A ce titre là, il est intéressant d'observer sur le graphique relatif à la cellulose microcristalline (figure 3.37b), que la variation de la vitesse de rotation des pâles permet de révéler la seconde partie de la phase de densification. Si à 70 rpm, la densification semblait monotone malgré l'apparition de la pâte, les essais à 40 et 140 rpm permettent de justifier, d'un point de vue textural, la localisation de w_T sur le graphique 3.30b.

3.3.2.2.3. Influence du mode de mouillage

L'influence du mode de mouillage sur la texturation du kaolin et sur les valeurs du paramètre de dispersion granulométrique est présentée dans la figure 3.38.

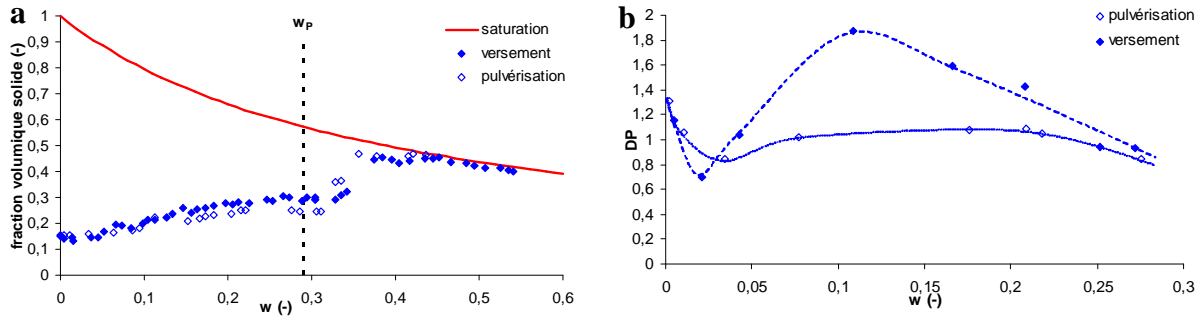


Figure 3. 38. Influence du mode de mouillage sur a) l'évolution du phénomène de texturation du kaolin et b) la valeur du paramètre de dispersion granulométrique

Il est possible de constater que la fraction volumique solide du lit d'agglomérat obtenu par pulvérisation est légèrement inférieure à celle obtenue par versement du liquide et ce sur la majeure partie de la phase de densification. Cette différence peut s'expliquer par des valeurs de DP inférieures pour les distributions obtenues à la suite des essais par pulvérisation. Cette plus grande homogénéité des agglomérats issus des essais de pulvérisation est liée à la distribution des gouttes relativement étroite en sortie de pulvérisateur (figure 3.6). Ceci va générer la formation de nuclei de diamètre voisin qui vont s'associer pour former, de par le processus de croissance fractale, des agglomérats relativement homogènes en terme de taille. Le mode de pulvérisation ne semble cependant pas avoir d'influence sur la valeur de la teneur en eau permettant la transition pâteuse.

3.3.2.2.4. Influence du mode opératoire

Le dernier paramètre dont l'influence sur l'allure du phénomène de texturation va être testée est la nature du mode opératoire. Le mode opératoire classique consiste à élaborer, par malaxage, des milieux granulaires humides dont la teneur en eau est obtenue par mouillage progressif d'une poudre initialement sèche. Le second, baptisé essai inverse, consiste à initier le mélange à partir d'une pâte saturée (obtenue selon le protocole classique) et à ajouter de la matière sèche afin d'atteindre par voie haute la teneur en eau désirée. Les résultats sont

présentés au sein de la figure 3.39, ils ont été obtenus pour un ensemble de paramètres constants d'un essai à l'autre (vitesse de rotation de la pâle de 70 rpm, cycle de malaxage discontinu, distribution du liquide par versement).

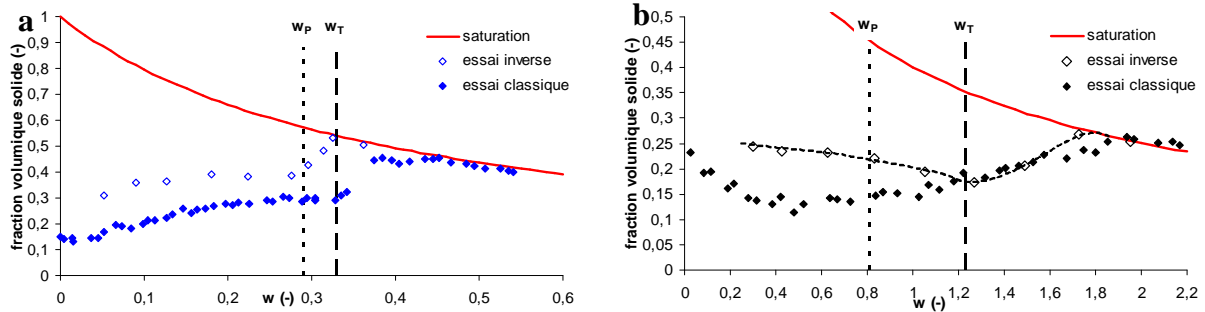


Figure 3. 39. Influence du mode opératoire sur le phénomène de texturation, a) kaolin, b) cellulose microcristalline

Les résultats obtenus diffèrent en fonction du produit considéré. En ce qui concerne le kaolin, la courbe de texturation obtenue à l'issue de l'essai inverse constitue presque une hystérèse par rapport à celle de l'essai classique. On constate en effet que le phénomène est translaté vers la gauche le long de la courbe de saturation. Pour la cellulose microcristalline en revanche, les deux essais sont confondus jusqu'à w_T avant de diverger pour les teneurs en eau inférieures. Néanmoins, les essais menés sur les deux produits présentent tout de même deux similitudes importantes. La première concerne justement cette valeur de w_T qui marque aussi bien pour l'essai classique que pour l'essai inverse une transition toujours marquée. Pour le kaolin, elle correspond soit à la teneur en eau de transition pâteuse soit à la teneur en eau de désaturation dans le cadre l'essai inverse. Pour la cellulose, w_T est la teneur en eau à partir de laquelle les deux courbes divergent. Compte tenu de l'ensemble des phénomènes se déroulant aux alentours de w_T de la cellulose microcristalline, et en regard de ce qui se passe pour le phosphate de calcium et le kaolin, nous sommes de plus en plus tentés d'associer cette teneur en eau à la véritable limite de plasticité de la cellulose microcristalline en remplacement de celle qui a été calculé précédemment et qui ne correspond à aucune des transitions observées expérimentalement. La deuxième similitude entre les essais inverses des deux produits concerne le fait que la compacité du lit est toujours supérieure à celle de l'essai classique pour des teneurs en eau inférieures à w_T . Nous avons pu observé expérimentalement une plus grande sphéricité des agglomérats obtenus à l'issue de l'essai inverse qui pourrait être la cause de cet arrangement plus dense des agglomérats entre eux. L'amélioration de la sphéricité est

envisageable dans les conditions opératoires de l'essai inverse dans la mesure où la pâte, initialement saturée et sur laquelle va être « saupoudrée » de la matière sèche, va être très plastique et susceptible de former des agglomérats sphériques au fur et à mesure des contacts avec les pâles et les parois du bol.

L'influence des paramètres opératoires étudiés sur l'allure du phénomène de texturation est relativement minime dans la mesure où la succession des trois phases est toujours respectée. En jouant sur les propriétés morpho-granulométriques des agglomérats, ils sont néanmoins susceptibles d'induire une modification de la compacité du lit. La teneur en eau de transition est également légèrement sensible aux paramètres opératoires. Il semble se dégager, des essais réalisés, que la limite de plasticité permet de situer une zone de teneur en eau au dessus de laquelle interviendrait le phénomène de transition pâteuse. Cette transition signe la qualité mécanique d'un matériau capable de subir des déformations permanentes. Elle ne peut cependant être détectée que si une contrainte suffisante est appliquée pour engendrer cette déformation. La conclusion immédiate que l'on peut donc faire concernant la cellulose microcristalline est que la limite de plasticité est donc sans doute plus proche d'une teneur en eau de 120% que de 80%.

La dernière partie de ce paragraphe de résultats consiste justement à étudier plus avant cette transition pâteuse qui constitue la limite supérieure du domaine de teneur en eau d'intérêt pour le procédé d'agglomération par voie humide.

3.3.2.3 La transition agglomérat / pâte

La détermination des paramètres hydro-texturaux aux deux échelles d'observation considérées (agglomérats et milieu vrac) permet de définir l'évolution de la fraction volumique d'agglomérats (X_a) via l'équation 3.7. Les résultats sont présentés au sein la figure 3.40 qui suit.

Il est possible de remarquer que l'évolution du taux d'occupation du volume par les agglomérats possède la même allure que le phénomène de texturation à l'échelle du lit. Les différentes phases sont néanmoins amplifiées afin de compenser l'expansion se produisant à l'échelle de l'agglomérat. Le foisonnement va être marqué par une très légère décroissance de X_a . Cette dernière est aussitôt suivie par une phase d'augmentation sur le domaine hydrique relatif à la densification du milieu. Concernant le phosphate de calcium et le kaolin, deux phases d'augmentation de X_a sont une nouvelle fois observées. La cellulose microcristalline se caractérise pour sa part par une croissance constante du taux d'occupation du volume par les

agglomérats. Néanmoins, l'absence d'un phénomène d'apparition brutal de la pâte est, comme nous l'avons vu précédemment, liée aux conditions opératoires. Pour une vitesse de rotation de 40 ou 140 rpm le lit d'agglomérat de cellulose microcristalline manifeste lui aussi l'existence d'une transition pâteuse nette après w_T susceptible de se répercuter sur l'allure de l'évolution de X_a en faisant apparaître les deux phases de densification.

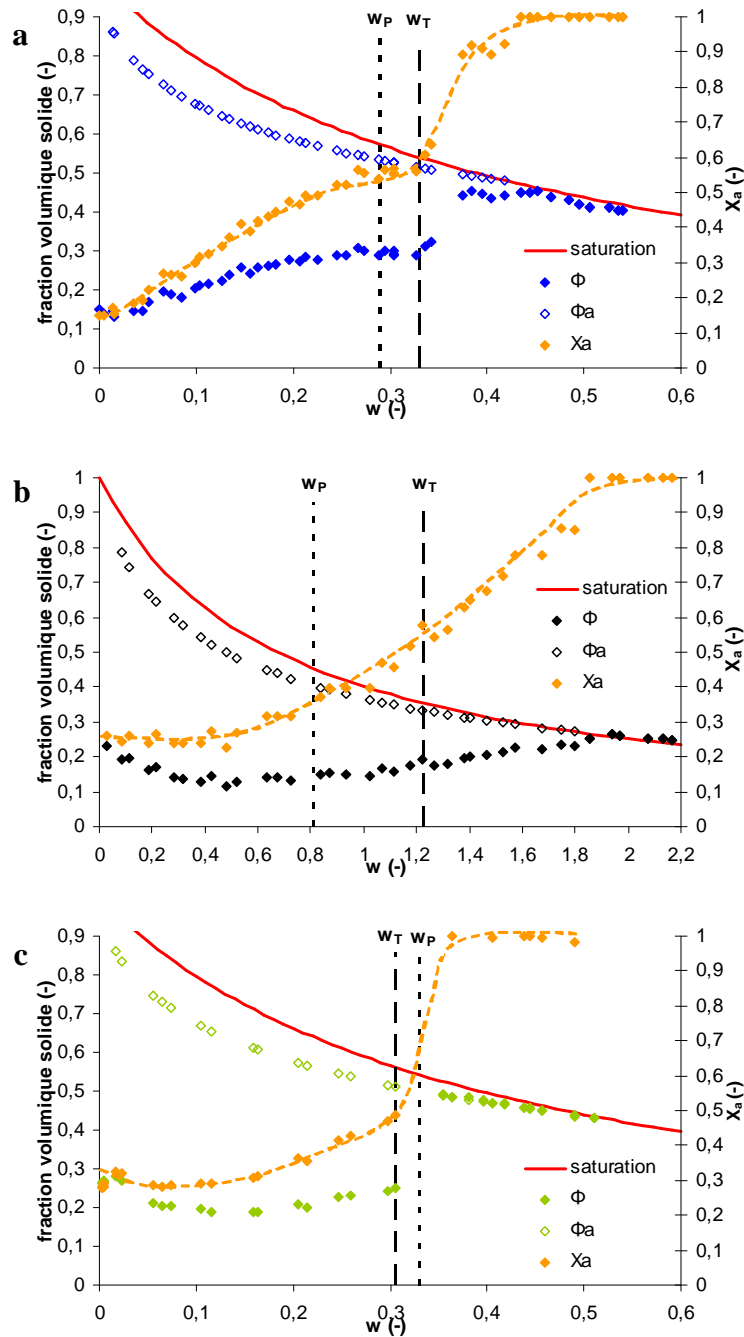


Figure 3. 40. Evolution de la fraction volumique d'agglomérats (X_a) en fonction de la teneur en eau, a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium

C'est à partir de w_T que les agglomérats vont coalescer pour former des structures semblables à des framboises (figure 3.41), dont l'état d'imbrication est dépendant de la teneur en eau, puis fusionner complètement du fait de la modification des propriétés mécaniques du mélange et de l'énergie apportée par le malaxage. Cette fusion totale des entités du mélange se traduit par une « saturation » du volume du milieu par les agglomérats et l'obtention d'une valeur de X_a égale à 1.

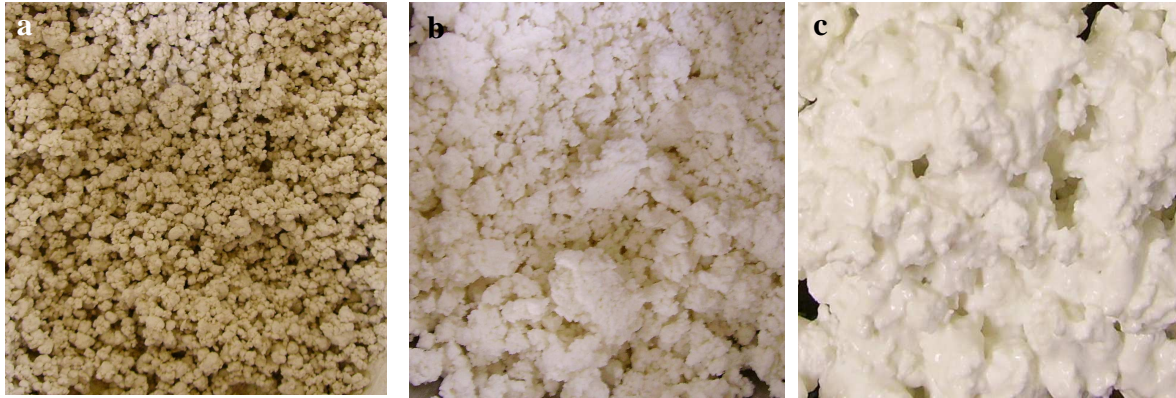


Figure 3. 41. Agglomérats en cours de fusion après le franchissement de w_T ,
a) kaolin ($w=0,31$), b) cellulose microcristalline ($w=1,44$), c) phosphate de calcium ($w=0,34$)

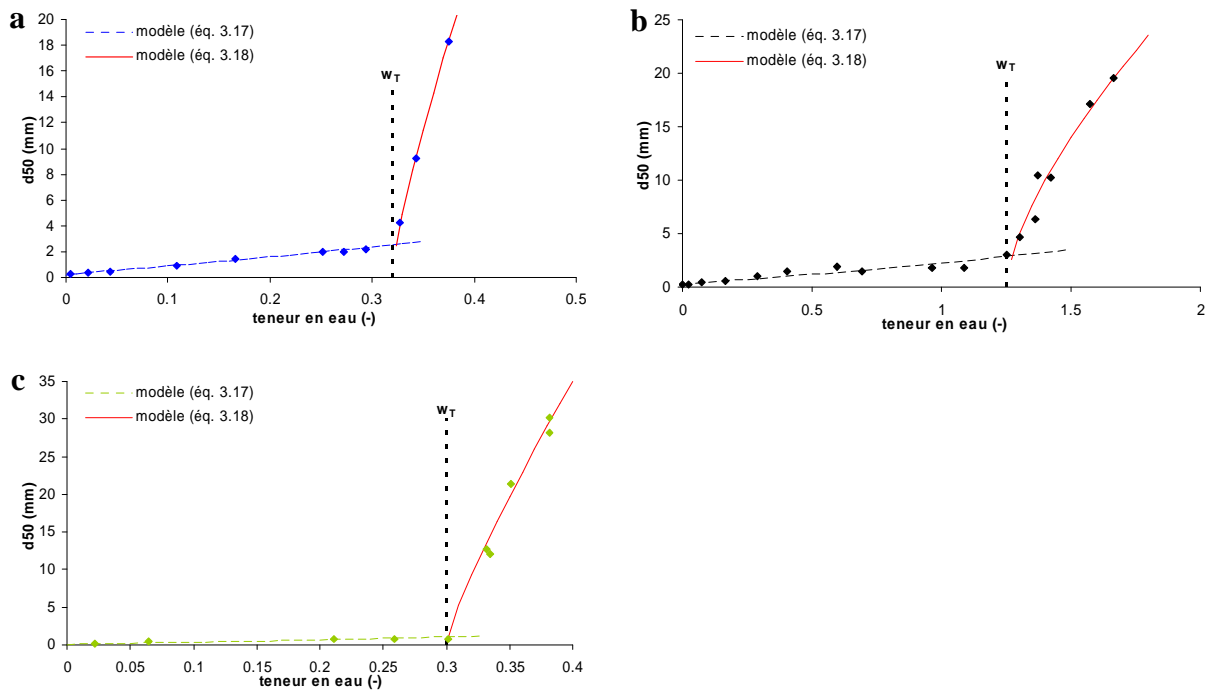


Figure 3. 42. Mise en évidence du phénomène de percolation des agglomérats (eq. 3.18),
a) kaolin (70 rpm), b) cellulose microcristalline (140 rpm), c) phosphate de calcium (70 rpm)

De manière conséquente à la formation de la pâte, la taille des entités constitutives du mélange va croître subitement. L'évolution du diamètre médian s'écarte alors de celle proposée par le modèle fractal (éq. 3.17). La figure (3.42) permet en effet de constater que la teneur en eau de transition w_T constitue un seuil à partir duquel la croissance du diamètre médian va obéir à un modèle en loi puissance dont la forme est la suivante :

$$d_{50} \propto (w - w_T)^n \quad (\text{éq. 3.18})$$

Les paramètres de l'équation (3.18) sont présentés dans le tableau 3.8 pour chacune des conditions opératoires testées expérimentalement.

Tableau 3. 8. Valeurs des paramètres de l'équation 3.18 en fonction de la nature du produit et des conditions opératoires

	conditions opératoires	w_T	n
Kaolin	40 rpm	0,3	0,77
	70 rpm	0,32	0,78
	140 rpm	0,24	0,81
	pulvérisation	0,3	0,79
	cycle continu	0,3	0,82
Cellulose Micro-cristalline	40 rpm	1,25	0,57
	70 rpm	1,34	0,63
	140 rpm	1,25	0,66
	cycle continu	1,44	0,78
Phosphate de Calcium	70 rpm	0,3	0,83

Hormis en ce qui concerne les résultats obtenus pour le cycle de malaxage continu, les valeurs de l'exposant de la loi puissance sont relativement proches pour un même produit quelles que soient les conditions opératoires. En regard de ce phénomène de croissance en loi puissance, il est donc possible de conclure que la transition agglomérat / pâte correspond à un phénomène de percolation dont le seuil est assimilé à w_T (Stauffer & Aharony, 1994). Etant donné la faible variabilité des paramètres de l'équation permettant son ajustement, il est également possible de dire que cette percolation est indépendante des paramètres opératoires et semble uniquement sensible à la nature du produit étudié.

La teneur en eau de transition entre le régime d'agglomérats et le régime pâteux possède une valeur précise. Cependant la transition qu'elle décrit n'est pas stricte dans le sens où elle ne s'établit pas totalement de part et d'autre de cette valeur. La transition entre le « tout agglomérat » et le « tout pâteux » est progressive, et w_T constitue en fait la teneur en eau à

partir de laquelle s'initient les morceaux de pâtes. Aussi, le diamètre médian considéré dans l'équation (3.18) est relatif à des agglomérats et conjointement à des « morceaux de pâte ». Or, la forme mathématique de l'équation (3.18) indique qu'à la teneur en eau de transition, le diamètre médian doit être nul. Ce qui n'est pas le cas. Il n'est nul que pour la fraction relative aux seuls morceaux de pâte. En toute rigueur, le terme de gauche de l'équation (3.18) devrait s'écrire : $d_{50} - d_{50}(w_T)$, ou ne décrire que le diamètre médian des morceaux de pâte. Si nous n'avons pas retenu l'expression mathématique la plus exacte, il apparaît cependant que la forme présentée met qualitativement bien en évidence la nature physique du phénomène : une transition progressive régie par une loi de type puissance. Le passage à une formulation plus correcte vis-à-vis d'un enjeu quantitatif reste cependant à définir. Malgré la prise de conscience de ce réductionnisme, il nous paraît très judicieux de proposer un regard de type percolation sur une transition somme toute très répandue dans les multiples usages technologiques du mouillage de milieux granulaires. L'analogie est de notre point de vue consommée et mérite une discussion et un investissement de la part de scientifiques familiers du concept de percolation. L'état de la réflexion en restera à ce point dans ce manuscrit, bien qu'elle ne cesse d'alimenter nos discussions controversées !

3. 4. SYNTHÈSE

L'objectif que nous nous étions fixé en début de partie était d'étudier le mécanisme d'agglomération et ses conséquences en terme de modifications texturales et dimensionnelles, du point de vue successif des deux échelles d'observation du milieu.

A l'échelle des agglomérats, les résultats ont montré que le processus d'agglomération était caractérisé par un comportement d'ordre fractal. Outre les aspects fondamentaux que cela comporte, ce résultat permet d'appliquer toute la théorie physique des fractales au processus d'agglomération en vue de sa rationalisation et de sa maîtrise. L'étude de l'influence de la variation des variables opératoires sur les paramètres des modèles issus de cette théorie a en effet montré la voie qui permettra l'établissement de corrélations entre les propriétés physico-chimiques des constituants du mélange ou les paramètres du procédé et les paramètres du modèle fractal. Cette dernière étape est en effet la dernière marche qu'il sera nécessaire de franchir dans une optique d'application de la théorie fractale à l'agglomération à des fins prédictives. L'identification, au sein du diagramme hydro-textural, de l'état de compacité du nucleus et l'évolution de celui des agglomérats qu'il génère constitue également un résultat intéressant puisqu'il permet d'appréhender la globalité des phénomènes se déroulant en cours de croissance des agglomérats.

A l'échelle du lit vrac, l'analyse texturale a permis de mettre en évidence que la texturation au cours du mouillage n'était pas aléatoire et obéissait à une logique de texturation baptisée « phénomène de texturation ». Ce dernier évolue, quel que soit le produit, en trois phases distinctes : le foisonnement, la densification et la dilution. Le domaine hydrique relatif à ces phases, ainsi que leur amplitude, dépendent de la nature du produit étudié. L'étude s'est attachée à étudier l'impact de la variation de certains paramètres opératoires sur la succession des différentes phases. Ceci a permis de confirmer l'hypothèse selon laquelle le phénomène de texturation était en fait dépendant des paramètres morpho-granulométriques des agglomérats dont l'évolution de l'agencement constitue l'origine même du phénomène. Nous verrons, dans la quatrième partie de cette thèse, dans quelle mesure le phénomène de texturation peut être sensible à des contraintes de mise en forme (compression) ou de tassement.

Enfin, suivant la même méthodologie couplant analyse dimensionnelle et texturale, il a été proposé que la transition agglomérat / pâte constituerait un phénomène de type percolation.

3.5. BIBLIOGRAPHIE

- Abberger, T., Seo, A., Schaefer, T. (2002). The effect of droplet size and powder particle size on the mechanisms of nucleation and growth in fluid bed melt agglomeration. *International Journal of Pharmaceutics*, 249, 185-197.
- Betz ,G., Bürgin, P.J., Leuenberger, H. (2003). Power consumption profile analysis and tensile strength measurements during moist agglomeration. *International Journal of Pharmaceutics*, 252, 11-25.
- Botet, R. (2001). Les fractales en Physique. *Techniques de l'Ingénieur*, traité Physique Chimie, article AF 4500.
- Charonnat, Y., (1999). Fabrication du béton hydraulique. *Techniques de l'Ingénieur*, C 2 225.
- Coussot, P., Ancy, C. (1999). *Rhéophysique des pâtes et suspensions*. Paris : EDP Sciences.
- Ennis, B.J., Litster, J.D. (1997). Particle size enlargement. In R. Perry and D. Green (Eds.), *Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th ed.)* (pp. 20-56—20-89). New-York : McGraw-Hill.
- Feng, C.L., Yu, A.B. (1998). Effect of liquid addition on the packing of mono-sized coarse spheres. *Powder Technology*, 99, 22-28.
- Feng, C.L., Yu, A.B. (2000). Quantification of the relationship between porosity and interparticle forces for the packing of wet uniform spheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 231, 136-142.
- Galland, S., Ruiz, T., Delalonde, M., Krupa, A., Bataille, B. (2005). Texturing the spherical granular system influence of the spheronisation stage. *Powder Technology*, 157, 156-162.
- Galland, S., Ruiz, T., Delalonde, M. (2007). Twin product/process approach for pellet preparation by extrusion/spheronisation. Part I : Hydro-textural aspects, *International Journal of Pharmaceutics*, 337, 239-245.
- Gluba, T. (2003). The effect of wetting liquid droplet size on the growth of agglomerates during wet drum granulation. *Powder Technology*, 130, 219-224.
- Hapgood, K.P., Litster, J.D., Smith, R. (2003). Nucleation Regime Map for Liquid Bound Granules. *AIChE Journal*, 49, 350-360.
- Iveson, S.M., Litster, J.D. (1998a). Growth regime map for liquid-bound granules. *AIChE Journal*, 44, 1510-1518.
- Iveson, S.M., Litster, J.D., Hapgood, K., Ennis, B.J. (2001). Nucleation, growth and breakage phenomena in wet granulation processes : a review. *Powder Technology*. 117, 3-39.

- Jullien, R., Botet, R. (1987). *Aggregation and Fractal Aggregates*. Singapore : World Scientific.
- Kristensen, H.G. (1996). Particle agglomeration in high shear mixers. *Powder Technology*, 88, 197-202.
- Laurent, B.F.C., (2005). Structure of powder flow in a planetary mixer during wet mass granulation. *Chemical Engineering Science*, 60, 3805-3816.
- Leuenberger, H. (1994). *Moist agglomeration in Pharmaceutical powders*. In: Chulia, D., Deleuil, M., Pourcelot, Y. (Eds), *Powder Technology and Pharmaceutical Processes*. Elsevier, Amsterdam, 377-389.
- Podczek, F., Wood, A.V. (2003). The relationship between granule growth mechanism, amount of liquid binder added and properties of the wet powder mass determined using a split bed shear tester. *International Journal of Pharmaceutics*, 257, 57-67.
- Poullain, P. (2003). *Etude comparative de l'écoulement d'un fluide viscoplastique dans une maquette de malaxeur pour béton: PIV, IRM et simulation numérique*. Thèse de Doctorat. Université de Nantes, France.
- Saleh, K., Vialatte, L., Guigon, P. (2005). Wet granulation in a batch high shear mixer. *Chemical Engineering Science*, 60, 3763-3775.
- Stauffer, D., Aharony, A. (1994). *Introduction to Percolation Theory*, London : Taylor and Francis.
- Stauffer, D., Stanley, H.E., Lesne, A. (1999). Cours de Physique. De Newton à Mandelbrot. Chapitre 7 : structures fractales en physique théorique p 271-313. Springer-Verlag France
- Vicesk, T. (1983). Fractal Models for Diffusion-Controlled Aggregation. *Journal of Physics A*, 16, 647-650.
- Wildeboer, W.J., Litster, J.D., Cameron, I.T. (2005). Modelling nucleation in wet granulation. *Chemical Engineering Science*, 60, 3751-3761.
- Yu, A.B., Standish, N., Lu, L. (1995). Coal agglomeration and its effect on bulk density. *Powder Technology*, 82, 177-189.
- Zou, R.P., Yu, A.B. (1996). Evaluation of the packing characteristics of mono-sized non-spherical particles. *Powder Technology*, 88, 71-79.
- Zou, R.P., Xu, J.Q., Feng, C.L., Yu, A.B., Johnston, S., Standish, N. (2003). Packing of multi-sized mixtures of wet coarse spheres. *Powder Technology*, 130, 77-83.

Chapitre 4 : évolution texturale d'un milieu granulaire humide sous contraintes mécaniques

La mise en forme des solides divisés par voie humide est initiée par l'étape de malaxage qui n'est souvent que la première opération unitaire de l'élaboration de matrices granulaires. Sauf dans quelques cas où les agglomérats obtenus à l'issue du malaxage constituent le produit fini, le milieu est généralement soumis à des contraintes complémentaires assurant la mise en forme finale du milieu. L'objectif principal de ce chapitre va consister à tester l'influence de deux types de contraintes, vibratoires et de compression, sur l'allure du phénomène de texturation décrit précédemment.

Les contraintes vibratoires, reconstituées dans notre travail par un essai normalisé de tassement, sont couramment subies par les produits intermédiaires tant au cours de leurs convoyage qu'au sein des trémies d'alimentation. Ce travail permettra également de s'intéresser aux cinétiques de relaxation sous contraintes vibratoires dont l'étude a suscité l'intérêt de nombreux physiciens. Les différentes équations proposées pour leur modélisation seront présentées au cours d'un complément bibliographique et seront testées sur les résultats expérimentaux obtenus. Leur ajustement sera comparé à celui d'un modèle phénoménologique original basé sur une loi de consolidation mécanique et dont le développement constitue une partie des résultats présentés.

L'influence du compactage du milieu sur l'expression du phénomène de texturation sera testée à la suite d'un compactage statique du lit d'agglomérats mené à l'aide d'une presse instrumentée. L'évolution texturale des compacts obtenus pour différentes teneurs en eau sera analysée en regard des résultats présentés au sein du chapitre 2.

4.1. TEXTURATION PAR TASSEMENT

Dans la littérature récente, de nombreuses études se sont intéressées à la densification dynamique de milieux granulaires sous l'effet des vibrations. Ces travaux sont guidés par la place majeure qu'occupe la matière granulaire dans le secteur industriel. Malgré la diversité des activités concernées, les filières de transformation incluent toutes un certain nombre d'opérations unitaires communes où le milieu peut subir une modification structurale sous l'effet de vibrations. Ce problème de la densification de la matière granulaire prend une importance économique majeure lorsque la filière intègre une opération où la matière granulaire est introduite par mesure de volume. En effet, quelle que soit la propriété d'usage recherchée (uniformité de masse des comprimés, résistance d'un béton...) cette propriété sera sous la dépendance de la possibilité de garantir une équivalence reproductible entre masse et volume. Ces recherches prennent également tout leur sens dans le cadre de l'étude du procédé de compaction. La gamme des matériaux compactables est relativement vaste, allant de la poudre fine aux sols rocaillieux et de l'empilement de grains secs à la pâte saturée en eau. En général, le but recherché est soit un gain de volume, soit une amélioration des propriétés du matériau notamment du point de vue de sa résistance mécanique aux sollicitations extérieures. Une des techniques couramment employée est la compression uniaxiale (contrainte verticale appliquée de façon cyclique ou continue) qui va entraîner une déformation des entités constitutives du mélange et que nous développerons dans la section 4.2. Néanmoins, dans le cadre de produits à forte valeur ajoutée il peut être intéressant de conserver l'intégrité des grains (engrais, matériaux agroalimentaires). On utilise alors des sollicitations plus douces, en général des vibrations. Les empilements atteints sont alors beaucoup moins denses que ceux obtenus en compression uniaxiale puisque l'évolution structurale du milieu n'est plus liée qu'à l'arrangement géométrique entre les grains (Philippe, 2002).

L'étude du tassement de matériaux granulaires est également un essai fréquemment réalisé en laboratoire qui permet de définir une grande variété des propriétés du lit de poudre (Rough, 2003) : évaluation des frictions inter-particulaires et de la cohésion, de l'aptitude à l'écoulement, à la fluidisation ou au transport pneumatique. D'un point de vue plus fondamental, l'étude de la densification d'un milieu pulvérulent sous l'effet du tassement trouve sa justification dans le fait que la relaxation dans les systèmes désordonnés non thermiques n'est pas maîtrisée à l'inverse des systèmes thermiques dans lesquels les concepts de température et d'équilibre sont bien définis. Cette approche fondamentale, également

amorcée dans le cadre d'une compaction douce, se base sur une analogie conceptuelle entre les milieux granulaires sous sollicitations modérées et les systèmes vitreux. Les sollicitations, en jouant le rôle d'une température équivalente, permettent au milieu d'explorer un grand nombre de configurations (Philippe, 2002). Les articles relatifs à ces travaux consistent alors d'une part à définir les facteurs susceptibles d'influencer la cinétique de densification, et d'autre part à proposer un modèle mathématique susceptible de la décrire de la manière la plus fidèle possible. C'est ce dernier point que nous allons aborder dans un complément bibliographique au cours duquel nous recenserons les principaux modèles existants. Ce préalable nous permettra par la suite d'envisager leur application aux cinétiques de relaxation obtenues à l'issue de nos essais mais également de proposer un nouveau modèle basé sur une approche mécanique. Enfin, nous pourrons estimer dans quelle mesure le phénomène de texturation précédemment décrit se trouve être influencé par les contraintes de tassement générées.

4.1.1 Modèles de relaxation sous contraintes vibratoires

La plupart des modèles proposés dans la littérature, permettant de décrire les cinétiques de relaxation d'un milieu granulaire soumis à des tassements, sont construits suivant des arguments de volume libre et d'exclusion géométrique entre grains. En effet cette densification très lente est liée à la compétition entre les arrangements collectifs, permettant localement un gain de volume, et la contrainte stérique entre grains qui tend à maintenir un grain piégé autour de ses voisins. Les principaux modèles que l'on retrouve peuvent être classés en deux grandes catégories : les modèles phénoménologiques et les modèles mécanistiques qui, contrairement aux précédents, consistent à introduire la contrainte stérique directement à l'échelle du grain et non plus en moyenne sur l'ensemble du système. Pour être complet, il est à noter qu'il existe une troisième catégorie, les modèles thermodynamiques, peu utilisés dans la littérature (Philippe, 2002) et pour laquelle nous n'avons recensé qu'un seul représentant, le modèle d'Edwards. Comme ses hypothèses fondatrices et sa confrontation avec l'expérience restent encore invérifiées, nous ne le développerons pas dans le paragraphe ci-dessous. Nous insisterons plutôt sur les modèles les plus couramment utilisés pour décrire les cinétiques de relaxation. Ces derniers seront présentés par ordre chronologique d'apparition.

4.1.1.1 Le modèle de Kawakita

L'équation de Kawakita (équ. 4.1) permet de décrire le changement de volume d'une poudre sous l'effet du tassement (Kawakita et Lüdde, 1970) :

$$\frac{N_T}{C} = \frac{N_T}{a} + \frac{1}{ab} \quad (4.1)$$

Dans cette équation N_T représente le nombre de tassements subi par le milieu et C la réduction du volume mesuré donné par $C = \frac{V_0 - V_{N_T}}{V_0}$ où V_0 est le volume initial du produit vrac et V_{N_T} est le volume après N_T tassements. Les paramètres a et b ont été associés à de nombreuses propriétés du produit (Yamashiro *et al.*, 1983). Après une étude mathématique, il a été montré que a , corrélé à l'indice d'Hausner, est représentatif des frictions inter granulaires et de la cohésion au sein du milieu et que b est plutôt représentatif de la compressibilité du matériau (Rough *et al.*, 2003). Cette relation peut être réécrite de manière à fournir une expression de la variation de la fraction volumique solide (Φ) du milieu en fonction de N_T :

$$\Phi = \frac{\Phi_0(1 + bN_T)}{1 + bN_T - abN_T} \quad (4.2)$$

Les essais de Rough *et al.* (2003) sont très convenablement corrélés par cette équation hormis pour le début de la courbe de densification lorsque le nombre de tassements est inférieur à 10. L'application de cette loi empirique aux résultats expérimentaux de Philippe (2002) présente également un bon ajustement. Cependant, ce bon ajustement n'est pour l'auteur que relatif. En effet l'écriture spécifique de la loi de Kawakita impose cette dépendance linéaire qui est selon lui créée de façon artificielle : la valeur de C est relativement faible, en particulier dès que la compaction devient lente, et c'est rapidement N_T qui devient dominant dans le rapport N_T/C . De plus l'auteur remet en cause l'interprétation menée sur les paramètres a et b du modèle de Kawakita qui sont définis comme des caractéristiques intrinsèques du matériau granulaire utilisé. Or, il a été montré à de nombreuses reprises (Knight *et al.*, 1995 ; Nowak *et al.*, 1997 ; Philippe, 2002) que pour un même milieu, des comportements très différents sont observés en

fonction de l'intensité Γ des secousses et de la compacité de départ avec pour conséquence des valeurs de a et b très variables. L'interprétation des paramètres de la loi de Kawakita n'est donc pas jugée satisfaisante.

4.1.1.2 Le modèle de KWW (Kohlrausch-Williams-Watts)

La loi de KWW ou loi de Heckel modifiée (Yu et Hall, 1994) est une loi empirique très connue en physique des verres. Bien que n'ayant pas d'interprétation physique à l'échelle microscopique, c'est elle qui semble le mieux adaptée pour décrire l'évolution d'un système thermique hors équilibre. Son expression est la suivante :

$$\Phi_t = \Phi_\infty - \Delta\Phi \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) \quad (4.3)$$

où t représente le temps dans un processus de densification où les tassements sont administrés à intervalles réguliers, Φ_t , Φ_∞ et $\Delta\Phi$ représentent respectivement la compacité obtenue après un temps t donné, celle obtenue en fin d'essai, et l'écart entre ces deux valeurs. Le paramètre τ de cette loi est un temps caractéristique de relaxation, c'est-à-dire le temps avant la mise à l'équilibre du système. Il quantifie la facilité avec laquelle les arrangements sont progressivement effectués au sein de l'empilement jusqu'à l'état d'équilibre final. L'exposant β ne peut pas être déduit d'une interprétation au niveau microscopique : il apparaît simplement comme un paramètre ajustable. Les valeurs obtenues restent comprises entre 0 et 1 mais elles fluctuent beaucoup en fonction des systèmes étudiés. Le suivi de l'évolution de la compacité en fonction du nombre de tassements par mesures capacitives ou par un dispositif gammamétrique a fourni des cinétiques de relaxation convenablement ajustées par ce modèle (Philippe, 2002). Des simulations informatiques ont également permis de montrer qu'il est le plus à même de retranscrire quantitativement l'influence de l'intensité sur le temps caractéristique de la compaction et cela pour une large gamme d'intensités explorées. La loi de KWW est une loi robuste dont le cadre d'utilisation est relativement vaste. De plus le temps caractéristique de relaxation qu'elle fournit a une dépendance de type Arrhenius avec l'intensité Γ subie au cours du tassement qui joue ici le rôle de température équivalente. Ceci confirme l'analogie entre les milieux granulaires faiblement sollicités et les systèmes vitreux au sens large. Néanmoins, l'équipe du James Frank Institute de Chicago

(Knight *et al.*, 1995) a tenté d'appliquer sans succès cette loi aux cinétiques de relaxation obtenues à l'issue de leurs essais. L'ajustement avec leurs résultats expérimentaux est médiocre, ces chercheurs trouvent de plus que le nombre important de paramètres de calage est un désavantage majeur pour l'utilisation de cette loi.

4.1.1.3 Le modèle de l'équipe du James Frank Institute de Chicago

Les travaux menés par cette équipe (Knight *et al.*, 1995) font référence dans le domaine de la densification sous vibrations de milieux granulaires. A l'issue de mesures capacitatives permettant de suivre l'évolution de la compacité d'un lit de billes de verres monodisperses de 2 mm en fonction du nombre de sollicitations verticales, ils ont proposé une expression heuristique à trois paramètres :

$$\Phi(N_T) = \Phi_\infty - \frac{\Delta\Phi}{1 + A \ln(N_T + 1)} \quad (4.4)$$

où Φ_∞ et $\Delta\Phi$ représentent respectivement la compacité obtenue en fin d'essai et l'écart entre la compacité finale et la compacité initiale. A est un paramètre de calage. Les paramètres de ce modèle sont dépendants de l'intensité Γ des secousses. Mathématiquement, la forme de cette loi a été motivée par la mise en évidence d'une première phase au cours de laquelle la relaxation va être lente et ce sur un long intervalle de temps puis une seconde phase où l'équilibre va être atteint linéairement pour les temps très longs. Les auteurs de cette loi, après l'avoir validée sur la relaxation sous vibrations de billes de verre monodisperses, ont cherché à l'étendre à la densification sous vibrations d'autres systèmes (poudre d'oxyde d'aluminium dont la surface est rugueuse) sous diverses intensités Γ et en faisant varier la géométrie de l'éprouvette. Les bons résultats de l'ajustement tendent à prouver une assez bonne robustesse du modèle qui semble indépendant du mode d'application des vibrations (Rosato et Yacoub, 2000). Des résultats de relaxation obtenus par simulation numérique (Rémond, 2003) ont également fait preuve d'un bon ajustement avec ce modèle. D'autres études (Philippe, 2002) ont néanmoins relevé qu'il ne parvenait pas à décrire la relaxation finale vers l'état stationnaire. En effet, les compacités finales proposées par ce modèle sont toujours supérieures à celles obtenues expérimentalement dépassant parfois la valeur de l'arrangement aléatoire compact. Notons que Boutreux et De Gennes (1997) ont proposé une approche basée

sur l'expression de la distribution du volume libre local, qui, intégrée à l'échelle de l'expérience de tassement, valide la forme de l'expression de l'équipe de Chicago (équ.4.4). Nous reviendrons sur cette démarche reprise par Evesque (2000) pour proposer une forme plus étendue de cette relation.

4.1.1.4 Le modèle de Lesaffre *et al.* (2000)

L'équipe de Lesaffre a travaillé sur la densification sous vibrations de billes de verre immergées dans des fluides de viscosité variable. On ne se retrouve donc plus dans le cadre d'un empilement sec comme il en était toujours question auparavant puisque ici la relaxation est étudiée dans des conditions de saturation. Les compacités initiales relevées pour de tels empilements saturés sont toutes inférieures à celles obtenues pour les empilements secs (à cause de la poussée hydrostatique exercée par le fluide visqueux). En revanche, les empilements saturés tendent vers des compacités finales plus élevées (grâce à la lubrification des contacts prévenant la formation des voûtes qui sont omniprésentes dans les empilements secs et qui limitent la densification). Il a également été observé que les cinétiques de densification sont plus lentes dans le cadre de milieux saturés. Deux phases de densification sont également mises en évidence. Un régime de densification rapide se déroulant tant que l'arrangement est lâche. Durant cette phase, beaucoup de vides interstitiels restent accessibles aux mouvements individuels des particules et la densification est rapide. Lorsque l'arrangement devient plus dense, le remplissage des vides nécessite la coopération d'un nombre croissant de grains qui par leur faibles déplacements peuvent générer le remplissage du vide : c'est le régime de densification lente. La transition entre ces deux régimes intervient d'autant plus tard et à des compacités d'autant plus élevées que le fluide interstitiel est visqueux. Après avoir vérifié l'inadaptabilité du modèle de Chicago pour ajuster la relaxation sous vibrations de milieux granulaires saturés, Lesaffre *et al.* (2000) se sont proposés de le modifier en remplaçant au dénominateur le paramètre A par un terme en exponentielle croissante du temps (équ. 4.5). Cette modification permet de mieux rendre compte de la relaxation finale vers l'état stationnaire et fournit pour Φ_∞ des valeurs plus faibles et compatibles avec l'expérience :

$$\Phi(N_T) = \Phi_\infty - \frac{\Delta\Phi}{1 + A \ln(N_T + 1)} = \Phi_\infty - \frac{\Delta\Phi}{1 + \alpha \exp\left(\frac{N_T}{n_t}\right) \ln(N_T + 1)} \quad (4.5)$$

où Φ_∞ , $\Delta\Phi$, et N_T ont la même signification que dans le modèle de Chicago et α et n_i sont deux constantes. Malgré cette différence, permettant au modèle de corrélérer au mieux les résultats expérimentaux, les mécanismes de densification entre les milieux secs et les milieux saturés sont analogues avec à chaque fois une cinétique de relaxation logarithmique significative d'un phénomène coopératif d'arrangement. Philippe (2002) relève néanmoins que la modification qui a été effectuée peut paraître artificielle. Le choix de conserver la dépendance logarithmique impose d'ajouter un paramètre supplémentaire qui correspond à un second temps caractéristique et dont on ignore l'origine physique.

A la lumière de cette synthèse bibliographique sur les principaux modèles utilisés pour ajuster les phénomènes de relaxation des milieux granulaires soumis à des vibrations, il est possible de tirer quelques conclusions. Tout d'abord, aucune des lois proposées ne fait réellement autorité. Chacune d'elle est susceptible de corrélérer convenablement les résultats expérimentaux sous certaines conditions sans pour autant pouvoir être applicable de manière universelle. De plus, il est bien précisé que ces lois sont empiriques. Elles font en outre intervenir, pour la plupart d'entre elles, un grand nombre de paramètres de calage dont la signification physique est soit contestée, soit reste à démontrer. Il est donc nécessaire d'envisager la mise au point d'une loi universelle dont l'ébauche est parfois mentionnée dans la littérature sans pour autant qu'elle n'ait trouvé un terme. Cette dernière repose sur une approche mécanique dont le paragraphe suivant précise les bases.

4.1.1.5 Base de l'élaboration d'un modèle de relaxation établi sur une approche mécanique selon Boutreux et De Gennes.

La réalisation d'un empilement granulaire va entraîner un désordre topologique lié à l'introduction de trous (volume libre) plus ou moins grands. Ces trous sont considérés comme des défauts locaux de taille variable et de volume noté : ϖ . Il est supposé que la distribution des volumes ϖ au sein du volume V de l'empilement suit une loi de Poisson (Boutreux et De Gennes, 1997) dont la forme est la suivante :

$$p(\varpi) = (1/\varpi_v) \exp(-\varpi/\varpi_v) \quad (4.6)$$

avec $\bar{\omega}_v$ défini comme étant la taille moyenne des trous. Dans le cadre d'un processus de compaction de cet empilement, l'augmentation de la pression $\delta p'$ génère une élévation de la contrainte $\delta \sigma'$ induisant la contraction du système. Ceci implique la disparition de quelques trous et le réarrangement de la distribution du volume libre. Cette contraction est irréversible car certains grains perdent leur stabilité et viennent détruire des trous lorsqu'on déforme le matériau. Les trous détruits de manière irréversible sont essentiellement des trous de grande taille car ceux de petite taille, s'ils peuvent être détruits lors de la déformation, peuvent aussi être créés lors de la destruction d'un grand trou. L'évolution de la distribution des trous est donc un processus complexe qui doit cependant obéir à une loi privilégiant un désordre statistique. L'intégration de cette relation locale appliquée à la définition de la compacité, conduit à retrouver le même type de loi de cinétique de tassement que celle proposée empiriquement par l'équipe du James Frank Institute de Chicago (équ. 4.4).

En reprenant l'hypothèse que la distribution du volume libre au cours du tassement est conforme à une distribution exponentielle de type Poisson, Evesque (2000) a exprimé une relation donnant l'évolution de la variation de l'indice des vides en fonction de la contrainte appliquée :

$$\delta e \propto -\lambda \ln(\sigma') \quad (4.7)$$

avec e l'indice des vides et $\lambda = (e_0 - e_{min})^2$ où e_0 et e_{min} représentent respectivement les valeurs de l'indice des vides au début de la compaction et l'indice des vides minimal obtenu après compaction. Notons que cette relation exprimée à l'échelle macroscopique, est connue en géotechnique comme régissant la consolidation d'un sol (Holtz et Kovac, 1981). La variation de la contrainte $\delta \sigma'$ engendre une variation de l'indice des vides. Comme l'indice des vides est une grandeur sans dimension et que la contrainte a, elle, une dimension, l'analyse dimensionnelle permet de montrer que la relation qui relie ces deux grandeurs doit être de la forme :

$$\delta e = k_0 \delta \sigma' / \sigma' + \sum_{ij} k_{ij} (\delta \sigma' / \sigma')^i e^j + \dots \quad (4.8)$$

Les termes sous le signe \sum sont des termes d'ordre élevé manifestant la non linéarité de la réponse avec la contrainte. Les interactions à plusieurs corps étant négligées, la relation finale entre la pression et l'indice des vides est donc :

$$\delta e = k_0 \delta \sigma' / \sigma' \quad (4.9)$$

elle a pour solution la loi de consolidation suivante :

$$e = e_0 + k_0 \ln(\sigma' / \sigma'_0) \quad (4.10)$$

En appliquant la même méthodologie, l'auteur a montré que lors de la réalisation de charges cycliques (essai de compaction triaxial), l'indice des vides évolue suivant la relation suivante :

$$\delta e = -\gamma \ln(x / x_0) \quad (4.11)$$

où x représente le nombre de cycles de chargements. En appliquant une analyse dimensionnelle, à une échelle macroscopique, on obtient une équation de consolidation de la forme :

$$e = e_0 + k' \ln(x) \quad (4.12)$$

où $-k' = \gamma = (e_0 - e_{min})^2$.

L'enjeu est de pouvoir remplacer x représentant le nombre de cycle de chargement d'une contrainte triaxiale par N_T , le nombre de coups subis au cours de la relaxation du milieu granulaire soumis à des tassements verticaux. On retrouve cette conversion dans la littérature (Rough *et al.*, 2003), elle est justifiée par le fait que lors de la compaction d'une poudre, un changement de volume irréversible est enregistré, il est directement proportionnel à l'augmentation de la contrainte appliquée ou au nombre de cycles de tassement.

Ainsi, la mise au point d'un modèle de densification basé sur des fondements mécaniques et plus particulièrement sur la théorie de la consolidation semble être un des enjeux qui se dégage des paragraphes précédents. Il pourrait fournir un cadre plus large à l'étude de la densification sous contraintes verticales. Le modèle que nous allons développer et dont nous testerons la pertinence sur les essais de tassement réalisés répond à ces attentes. Il permettra en plus de tester l'universalité de la phénoménologie observée non seulement sur les milieux

secs et saturés, mais également sur l'empilement des milieux non saturés qui n'a pour l'heure pas été étudié.

4.1.2 Matériels et méthodes

Les masses humides vont être élaborées à partir de 200 g de kaolin, de cellulose microcristalline ou de phosphate de calcium préalablement introduits dans le bol du malaxeur Kenwood Major 1200 auxquels sont ajoutés des quantités d'eau variables. Pour ces essais, le cycle de malaxage est discontinu, la vitesse de rotation de la pâle est de 70 rpm et l'introduction de l'eau distillée s'effectue par versement.

Après cette phase de mélange, une partie de la masse humide, correspondant à 50 g de matière sèche, va être versée dans une éprouvette graduée. La masse totale dépend de la teneur en eau du mélange et est donnée par la relation : $m_h = 50(1 + w)$ où m_h est la quantité de masse humide (g) à verser dans le cylindre et w sa teneur en eau. Pour un même produit, une succession de mélanges de teneurs en eau différentes vont être soumis à l'essai de tassement de façon à pouvoir explorer l'influence d'une contrainte vibratoire sur des mélanges couvrant l'intégralité du domaine hydrique. Les tassements sont générés par un voluménomètre de tassage (Stampfvolumeter STAV 2003 JEL) assurant la reproductibilité des contraintes successives (figure 4.1).



Figure 4. 1. Voluménomètre de tassage (Stampfvolumeter STAV 2003 JEL)

Pour chaque mélange étudié, le volume occupé par la masse humide est relevé après 100, 200, 300, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 1750, 2000, 2500 et 3000 tassements. Après détermination

de sa teneur en eau exacte par pesée avant et après étuvage à 105°C pendant 24 heures, l'évolution de la fraction volumique solide est suivie en fonction du nombre de tassements par combinaison des équations 2.4 et 2.5.

4.1.3 Résultats expérimentaux

4.1.3.1 Modèle de relaxation sous contraintes vibratoires

Comme il l'a déjà été proposé par d'autres auteurs (Rough *et al.*, 2003), il est possible de remplacer, au sein de l'équation 4.12, le nombre de cycle de compression x par le nombre de tassement N_T . Il est ainsi possible de poser l'équation donnant l'évolution de l'indice des vides e en fonction du nombre de tassements :

$$e = e_0 - K \ln(N_T + 1) \quad (4.13)$$

avec e_0 et K représentant respectivement l'indice des vides initial et la constante de consolidation dans le cas de cycles de chargement.

Par définition, la relation entre l'indice des vides et la fraction volumique solide est de la forme :

$$\Phi = \frac{I}{I + e} \quad (4.14)$$

En combinant les équations 4.13 et 4.14, il est donc possible d'écrire :

$$\Phi = \frac{I}{I + e_0 - K \ln(N_T + 1)} = \frac{\Phi_0}{1 - \Phi_0 K \ln(N_T + 1)} \quad (4.15)$$

où Φ_0 est la compacité initiale. Si l'on introduit Φ_∞ qui représente la compacité finale, il est possible d'écrire :

$$\Phi = \Phi_\infty - \frac{\Phi_\infty - \Phi_0 - \Phi_0 \Phi_\infty K \ln(N_T + 1)}{1 - \Phi_0 K \ln(N_T + 1)} \quad (4.16)$$

qui peut être décomposée comme suit :

$$\Phi = \underbrace{\Phi_{\infty} - \frac{\Delta\Phi}{1 - \Phi_0 K \ln(N_T + 1)}}_{\text{modèle de Knight } et al. (1995) \text{ avec } A = -\Phi_0 K} + \underbrace{\frac{\Phi_0 \Phi_{\infty} K \ln(N_T + 1)}{1 - \Phi_0 K \ln(N_T + 1)}}_{\text{terme complémentaire}} \quad (4.17)$$

L'équation 4.16 représente donc l'évolution de la fraction volumique solide, au sein de l'éprouvette soumise à l'essai de tassement, en fonction du nombre N_T de tassements subis. L'allure mathématique de ce modèle présente des similitudes avec celui proposé par l'équipe de Chicago et étendu par Lesaffre *et al.* aux milieux saturés (éq. 4.17). Nous allons par la suite tester la validité de ce modèle et le confronter à ceux mentionnés dans la section 4.1.1.

4.1.3.2 Cinétiques de relaxation sous contraintes vibratoires

La figure 4.2 présente les cinétiques de relaxation sous contraintes vibratoires des trois produits étudiés pour différents teneurs en eau. A l'image des observations réalisées par Lesaffre *et al.* (2000) sur les milieux saturés, il est également possible d'observer deux phases de densification : une phase de densification rapide intervenant lors des tous premiers tassements puis une phase de densification lente conduisant le milieu très progressivement vers son état de compacité maximal (Φ_{∞}). Cette deuxième phase est caractéristique de l'existence de phénomènes coopératifs complexes : le milieu initialement lâche permet aux particules, grâce à leur mouvements individuels, de venir combler les vides interstitiels rapidement ; ensuite ce remplissage des vides nécessite la coopération d'un nombre croissant de grains qui doivent bouger chacun d'une faible distance pour permettre le déplacement d'un grain susceptible de combler un vide.

Il est possible de constater que, quel que soit le produit, l'étendue de son domaine hydrique et la teneur en eau étudiée, l'équation (4.17) décrit correctement le comportement d'un milieu granulaire soumis à un procédé de tassement. Le modèle proposé, basé sur la théorie de la consolidation, rend compte des deux phases de densification observées expérimentalement. Pour chacun des essais réalisés, les valeurs prises par les trois paramètres Φ_0 , Φ_{∞} (respectivement mesurés en début et en fin d'essai), et K sont récapitulées dans le tableau B.1 présenté en annexe. Outre le fait qu'il permette de modéliser convenablement la

relaxation sous contraintes vibratoires des milieux secs et saturés, le modèle proposé est aussi applicable aux milieux granulaires humides insaturés. Ceci constitue une avancée par rapport aux modèles proposés préalablement dans la mesure où ces derniers n'avaient été testés que sur des milieux soit secs soit saturés.

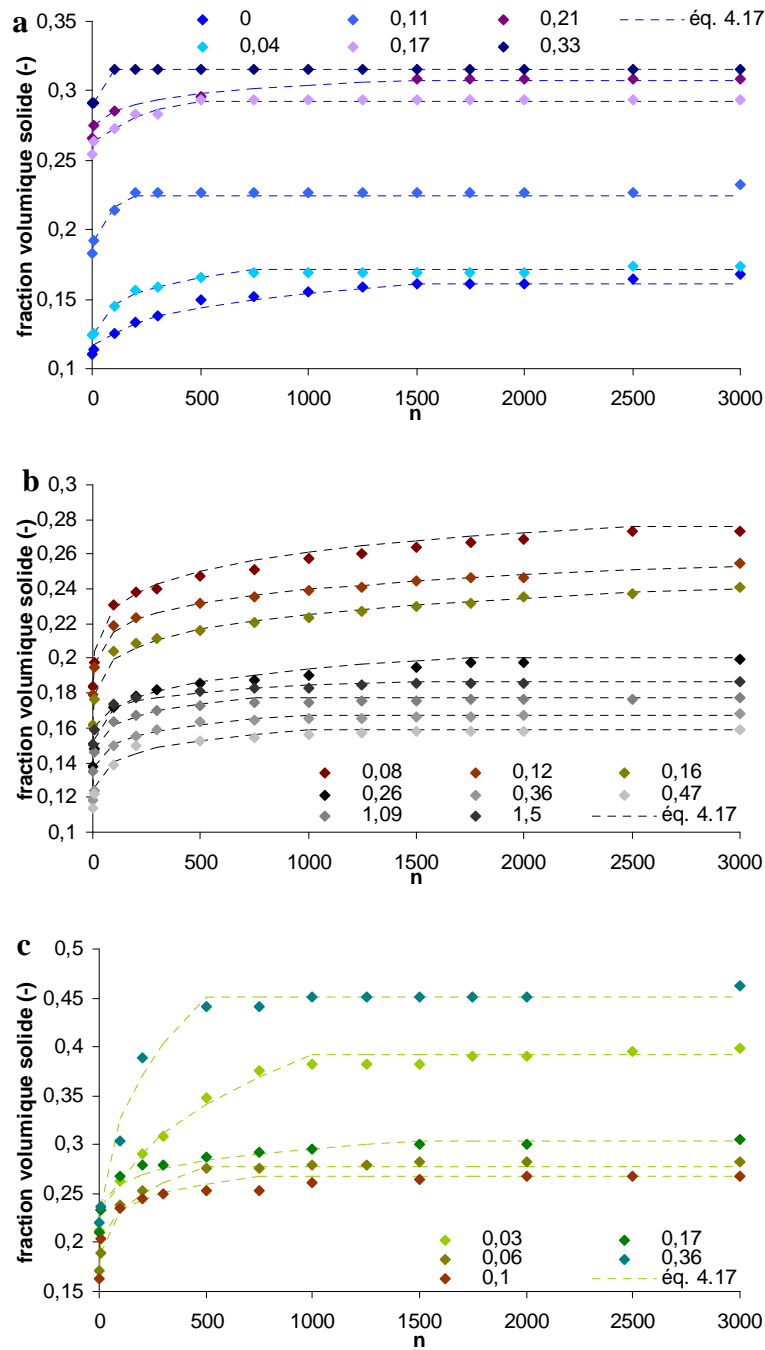


Figure 4. 2. Modélisation des cinétiques de relaxation sous contraintes vibratoires par l'équation 4.17, a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium

Néanmoins, nous avons également montré que l'ensemble des modèles proposés à l'issue des études antérieures pouvait également être étendu au domaine insaturé (*cf* figures B.1, B.2, B.3, et B.4 en annexe). La comparaison entre les valeurs de R^2 obtenues à l'issue de la modélisation des essais par chacun des modèles proposés nous permet d'évaluer la pertinence de l'équation 4.17 (tableau 4.1).

Tableau 4. 1. Valeurs des R^2 obtenues à l'issue de la modélisation des cinétiques de relaxation

	$w (-)$	<i>Kawakita</i> 3 paramètres	<i>Chicago</i> 3 paramètres	<i>KWW</i> 4 paramètres	<i>Lesaffre</i> 4 paramètres	<i>Equation 4.17</i> 3 paramètres
Kaolin	0	0,98	0,33	0,99	0,97	0,68
	0,04	0,96	0,40	1,00	0,94	0,83
	0,11	0,96	0,57	0,98	0,74	0,95
	0,17	0,94	0,47	0,99	0,98	0,90
	0,33	0,80	0,44	0,82	0,97	0,84
Cellulose Micro Cristalline	0,08	0,93	0,47	0,96	0,92	0,96
	0,12	0,88	0,55	0,97	0,97	0,92
	0,16	0,92	0,51	0,96	0,93	0,99
	0,26	0,87	0,51	0,93	0,93	0,89
	0,36	0,98	0,48	0,96	0,94	0,94
	0,47	0,92	0,52	0,96	0,91	0,90
	0,68	0,96	0,48	1,00	0,78	0,93
	0,78	0,95	0,62	0,97	0,99	0,79
	0,90	0,94	0,61	0,97	0,94	0,80
	1,09	0,94	0,58	1,00	0,96	0,85
	1,20	0,94	0,54	0,96	0,90	0,82
	1,50	0,91	0,56	0,96	0,95	0,90
	1,70	0,91	0,46	1,00	1,00	0,92
Phosphate de Calcium	0,03	0,97	0,34	0,95	0,94	0,80
	0,06	0,89	0,50	0,91	0,88	0,81
	0,17	0,82	0,61	0,86	0,83	0,72
	0,32	0,90	0,39	0,96	0,92	0,68
	0,36	0,99	0,39	0,90	0,96	0,96
moyenne		0,92	0,49	0,95	0,93	0,86

Ce comparatif nous permet en premier lieu de constater que le modèle de Chicago, qui est le plus fréquemment cité dans la littérature, ne permet pas de modéliser correctement la relaxation sous contraintes vibratoires d'un milieu granulaire humide insaturé. Contrairement aux remarques de Philippe (2002), pour qui l'utilisation de ce modèle avait entraîné l'obtention de valeurs de compacité majorées, son application à un milieu insaturé mène à des valeurs de compacité qui sont nettement inférieures aux valeurs expérimentales. La valeur moyenne de R^2 pour l'ensemble des essais se trouve donc être très faible (0,49). Les valeurs de R^2 obtenues suite à l'utilisation des modèles de Kawakita, de KWW et de Lesaffre *et al.* s'avèrent par contre être très convenables pour tous les mélanges sans véritable distinction d'ajustement entre les mélanges peu ou très humides ($> 0,9$). Concernant le modèle que nous

avons proposé, la valeur moyenne de R^2 obtenue est tout à fait significative étant donné le nombre de points sur lequel est effectué le calage. La corrélation est cependant légèrement moins bonne qu'avec les autres modèles de la littérature. Ce modèle présente néanmoins l'avantage d'être phénoménologique, l'intégralité des paramètres entrant en jeu a donc, de ce fait, une signification physique contrairement à ceux des autres modèles obtenus de manière empirico-déductive.

Ainsi l'équation 4.17 s'avère être un modèle susceptible de décrire convenablement les cinétiques de relaxation sous contraintes vibratoires des milieux non idéaux et ce sur l'intégralité de leur domaine hydrique.

4.1.3.3 Modulation du phénomène de texturation par tassement

La figure 4.3 présente l'évolution de la fraction volumique solide du lit d'agglomérats en fonction de la teneur en eau et du nombre de tassements subi. Y figure également la courbe de texturation obtenue à l'issue du malaxage avant l'introduction du milieu dans l'éprouvette. Les faisceaux observés sont constitués de courbes dont l'obtention est assurée à une énergie de mise en forme équivalente (une courbe pour un nombre de coups subi).

Les courbes obtenues après tassements suivent le phénomène de texturation jusqu'au seuil de percolation (transition agglomérats / pâte) pour le kaolin et la cellulose microcristalline et sur l'intégralité du domaine hydrique pour les essais menés avec le phosphate de calcium. Pour le kaolin et la cellulose microcristalline, les essais réalisés après la formation de la pâte ne peuvent être retenus. Les morceaux de pâte, trop gros par rapport au diamètre de l'éprouvette doivent en effet être découpés avant leur introduction. Ce phénomène n'est pas visible pour le phosphate de calcium, les morceaux de pâte étant de taille inférieure au diamètre de l'éprouvette. On constate néanmoins pour ce produit que la fraction volumique des essais sous vibrations, après percolation des agglomérats, est toujours inférieure à celle mesurée sur le milieu après malaxage. L'adhésion du milieu contre la paroi, en limitant l'arrangement des morceaux de pâte, pourrait être un des facteurs expliquant ce phénomène. La densification sous vibrations permet donc de retrouver une phénoménologie déjà mise en évidence lors du malaxage de milieux granulaires et vient renforcer ce phénomène qui apparaît comme caractéristique du comportement de ces milieux lors de l'ajout d'eau. Le tassement assure une translation du phénomène de texturation obtenu par malaxage. On constate cependant, à l'issue des essais de tassement, l'influence d'effets supplémentaires : les fractions volumiques solides mesurées pour un nombre de tassement nul sont plutôt inférieures à celles obtenues

directement après malaxage. Cette diminution de la fraction volumique solide suite à l'incorporation dans l'éprouvette peut être liée à un effet de bord ou à des effets de voûte qui vont réduire la contrainte globale appliquée au milieu de par la reprise des contraintes par les parois latérales. Selon la nature du produit étudié, le milieu recouvre sa fraction volumique initiale pour un nombre de tassements inférieur à 100 en général. Pour 3000 tassements, la compacité du milieu est donc toujours supérieure à celle mesurée sur la masse humide obtenue après malaxage, tant que la transition agglomérat / pâte n'est pas franchie.

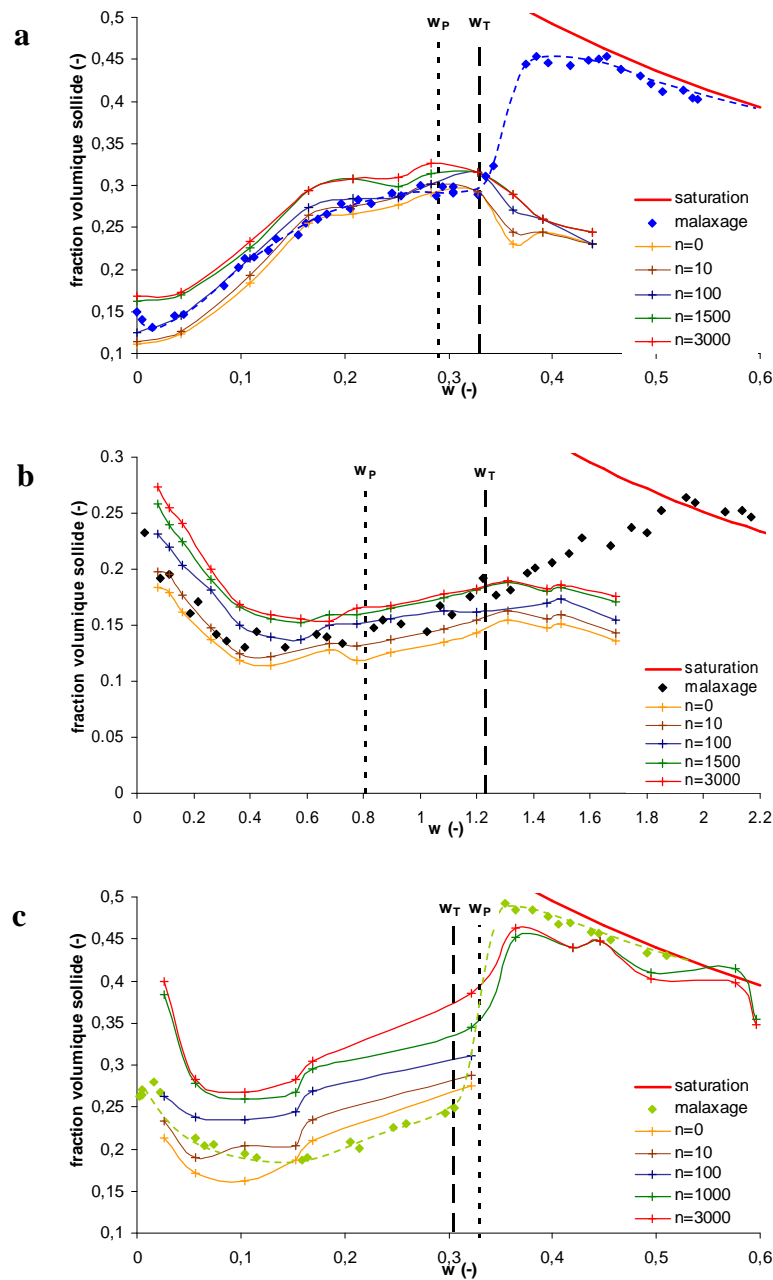


Figure 4. 3. Modulation du phénomène de texturation sous l'effet des contraintes vibratoires, a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium

4.2. TEXTURATION PAR COMPACTAGE

Après la phase d'élaboration du mélange humide, les milieux granulaires sont généralement soumis à des opérations de transport, ou de compactage nécessaires à leur passage au travers de filières variées de mise en forme (extrusion...). Cette étape de compactage de la matière, préalable à son écoulement sous la forme d'un milieu « continu » à l'échelle macroscopique conduit à l'amélioration des propriétés mécaniques du produit. Cette étape est responsable d'un remaniement fort du milieu entraînant la déformation des agglomérats et la redistribution de l'eau au sein de la matrice granulaire. Il est alors intéressant d'étudier son impact sur le phénomène de texturation dans la mesure où celui-ci est initialement causé par l'arrangement géométrique des agglomérats. Des compacts réalisés dans les mêmes conditions que celles décrites au cours du chapitre 2 constitueront des milieux modèles. Leur évolution texturale sera suivie en fonction de la teneur en eau puis superposée aux résultats présentés au cours du chapitre 2. Les essais de sorption d'eau et de drainage / imbibition pourront en effet nous renseigner quant à l'influence de l'état de l'eau sur les modifications texturales.

4.2.1 Matériels et méthodes

L'étape de compression subie par la masse humide avant extrusion est simulée par un test de compression uniaxiale. Cette dernière est conduite sur le lit d'agglomérats obtenu après malaxage. Une prise d'essai de 20 g de ce mélange est alors prélevée et placée dans un moule métallique de forme cylindrique (2,54 cm de diamètre et 19 cm de longueur), pourvu d'un fond métallique amovible (figure 4.4a). Ce même moule a été utilisé pour la réalisation des compacts dans le cadre des essais de sorption d'eau et de drainage / imbibition. Les mesures sont réalisées au moyen d'une presse instrumentée (figure 4.4b) qui contrôle la vitesse de déplacement du piston dans la chambre (1mm/s) et permet de suivre en continu son déplacement ainsi que la pression de compactage qui en résulte. Durant l'essai, l'air est drainé, ce qui ne génère pas de surpression. Ces essais sont conduits sans impacts, à vitesse de descente du piston imposée et sont stoppés dès que la contrainte nette est égale à la pression maximale de consigne (0,4 ; 1 ; 2 ; 4 MPa). Les teneurs en eau (w) et les compacités (Φ) des compacts sont calculées, via les équations 2.4 et 2.5, suite à leur pesée avant et après un

étuvage à 105°C pendant 24h. Le volume du compact, nécessaire au calcul de sa compacité, est déduit de la mesure de déplacement du piston en fin d'expérience.

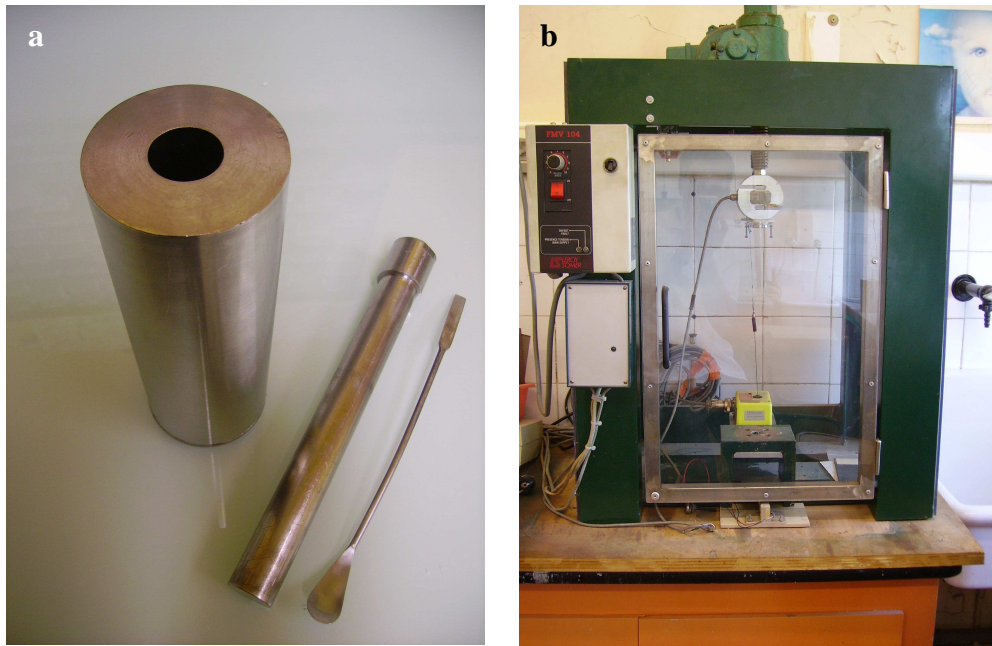


Figure 4. 4. Cellule de compression (a) et presse instrumentée (b) ayant servi à la réalisation des compacts

4.2.2 Résultats expérimentaux

La compression uniaxiale d'un lit d'agglomérats va entraîner, de la même manière que le tassement, une densification du milieu se traduisant par une augmentation de sa compacité visible sur le diagramme hydrotextural (figure 4.5). Cependant, si la structure du lit est respectée dans le cas de la relaxation sous contraintes vibratoires, il n'en est plus de même à l'issue du compactage statique qui induit la genèse d'un milieu continu à l'échelle macroscopique. La disparition des agglomérats, dont l'évolution des paramètres morpho-granulométriques est la cause des variations texturales à l'échelle du lit, conduit à une profonde modification de l'allure du phénomène de texturation qui ne consiste pas en une simple translation de celui obtenu après malaxage comme c'est le cas lors du tassement. Il faut néanmoins souligner que malgré le profond remaniement du milieu, les trois phases du phénomène de texturation peuvent encore être mise en évidence.

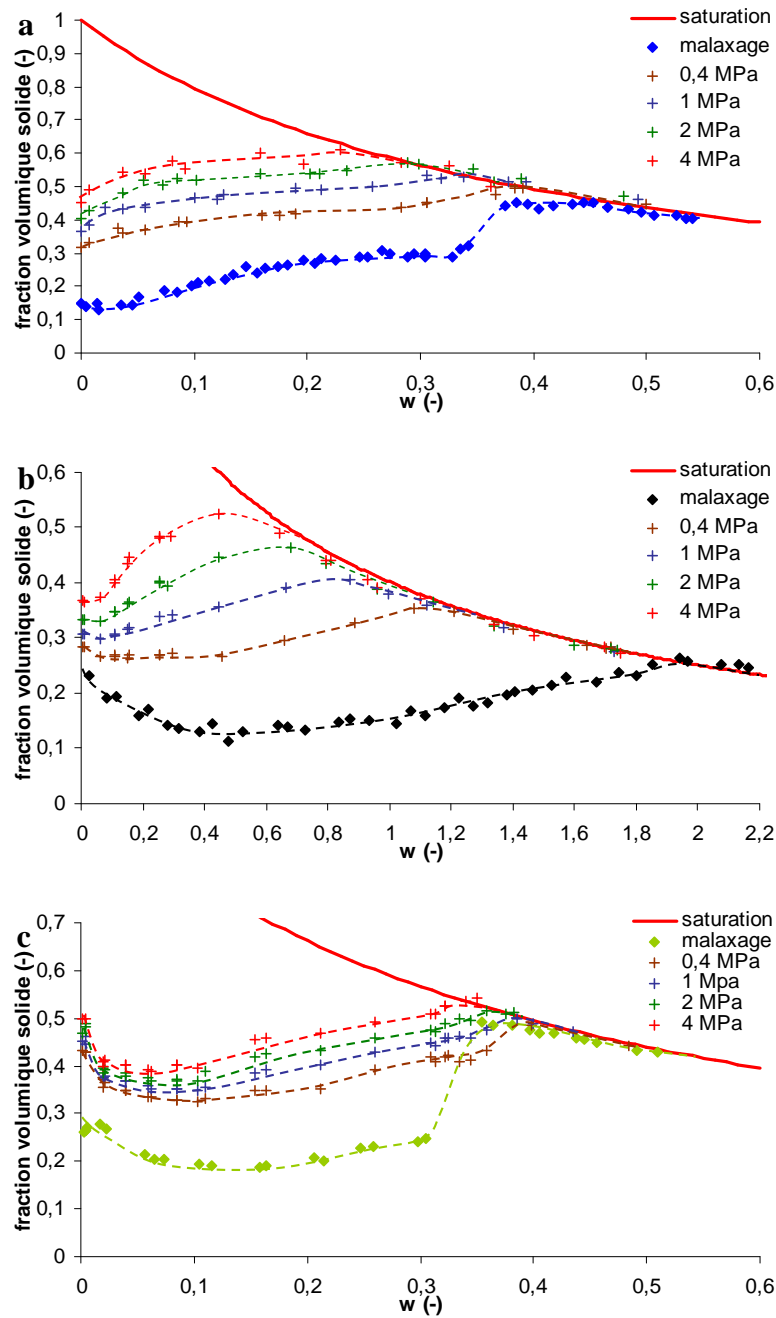


Figure 4. 5. Modulation du phénomène de texturation sous l'effet des contraintes de compression, a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium

Le foisonnement va, de manière générale, s'exprimer sur un domaine hydrique d'autant plus faible et de manière d'autant moins prononcée que la pression exercée pour l'élaboration des compacts est élevée. Pour le kaolin cependant, cette première phase a disparue. Elle ne s'exprimait cependant déjà que très faiblement à l'issue du malaxage. Succédant à ce faible foisonnement, la phase de densification va conduire le milieu de manière monotone et continue jusqu'à un optimum de densification, très voisin de la saturation, au-delà duquel la

dilution du milieu génère une diminution de la compacité du mélange. On peut remarquer que la phase de densification n'est pas marquée par le saut brutal de compacité de la transition agglomérat / pâte dans la mesure où le compact est un milieu continu quelle que soit la teneur en eau. Conformément à ce que l'on est en mesure d'attendre, l'augmentation de la pression de mise en forme décale le phénomène observé vers des valeurs de fraction volumique solide croissantes.

Il apparaît donc très clairement que la texturation en trois étapes d'un milieu granulaire humidifié est un phénomène universel se manifestant quelle que soit la nature du produit mais aussi quelle que soit la nature des contraintes mises en œuvres pour son élaboration. Cependant, dans la mesure où la succession des trois étapes du phénomène ne peut pas s'expliquer ici par l'évolution de l'aptitude à l'arrangement géométrique des agglomérats, d'autres mécanismes, intervenant au sein même de la matrice granulaire, doivent prendre le relais. C'est ce que nous allons essayer de montrer en reliant l'évolution texturale à la succession des différents états pris par l'eau au sein des compacts.

Sur la figure 4.6 sont représentés les différents domaines mis en évidence à l'issue des essais de sorption et de drainage / imbibition. Le domaine hygroscopique s'étalant de l'état sec à la teneur en eau permettant la condensation capillaire et la formation des premiers ménisques a été déterminé par les essais de séchage au banc de sorption. La teneur en eau résiduelle et la teneur en eau d'entrée d'air sont issues des essais réalisés à la boîte de Richards. Elles constituent des limites importantes marquant le changement de l'état de l'eau au sein de la matrice.

La teneur en eau résiduelle marque la fin du domaine pendulaire et l'initiation de la percolation de la phase liquide au sein de la matrice. A partir de cette limite, les ponts capillaires, dont le nombre allait jusqu'alors croissant, vont être progressivement noyés par les ajouts d'eau successifs. Les deux phases fluides, l'eau et le gaz, présentent alors une continuité : l'eau est à l'état funiculaire. Au dessus de la teneur en eau d'entrée d'air, la quantité de liquide est telle que ne subsistera au sein du compact que des poches d'air occluses. Cet état est obtenu pour des teneurs en eau voisines de 90% comme nous l'avons déjà spécifié au sein du chapitre 2. Si les teneurs en eau assurant la formation de la monocouche moléculaire et la condensation capillaire sont relativement indépendantes de l'état de compacité du milieu, il n'en est pas de même de la teneur en eau résiduelle et de la teneur en eau d'entrée d'air dont les valeurs seront d'autant plus élevées que la compacité du milieu sera faible. La compaction du milieu n'induit donc pas une variation significative de la surface accessible à l'eau, néanmoins, la diminution de la taille des pores qu'elle provoque

réduit la quantité d'eau nécessaire au franchissement des limites marquant la fin du domaine pendulaire et funiculaire. La superposition de ces différents domaines à l'évolution du phénomène de texturation obtenu après compactage nous permet d'expliquer la succession des trois étapes de la texturation en regard de l'état de l'eau au sein de la matrice.

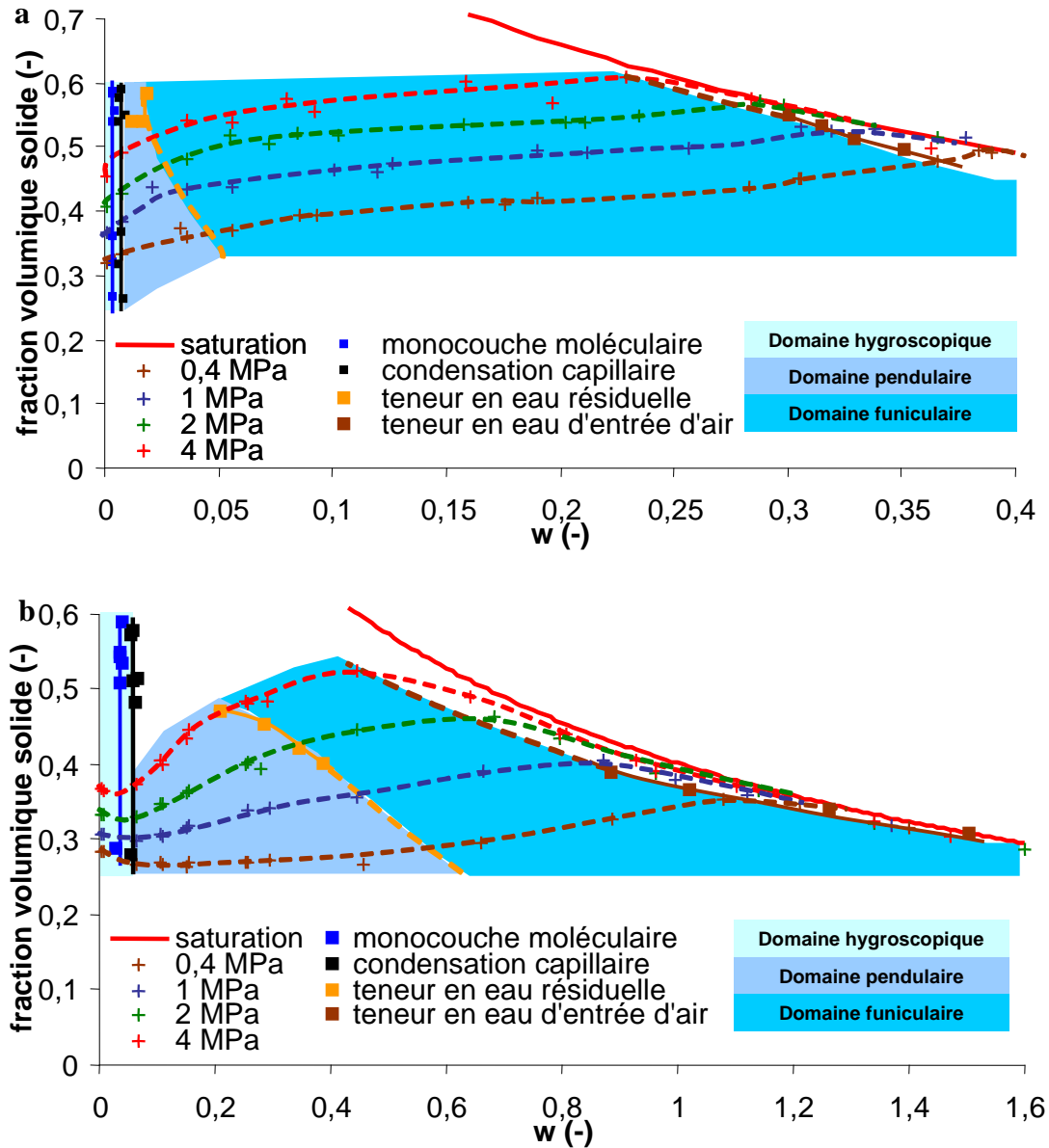


Figure 4. 6. Texturation des compacts et états de l'eau, a) kaolin, b) cellulose microcristalline

L'adsorption des molécules d'eau en surface des particules, d'abord sous la forme d'une monocouche, puis en plusieurs couches, tend à écarter les particules et à générer une diminution de la fraction volumique solide. Une fois la condensation capillaire obtenue, l'apparition d'eau à l'état liquide va entraîner la formation de ménisques capillaires dont le

nombre va croître durant tout le domaine pendulaire. Ces derniers vont exercer une traction sur les grains qu'ils relient entraînant de nombreux rapprochements locaux. L'effet est d'autant plus marqué que le nombre de ménisques augmente ce qui induit le fait que la pente de la densification soit plus élevée sur le domaine pendulaire que sur le domaine funiculaire.

A partir de la teneur en eau résiduelle, la percolation de la phase liquide va en effet induire une diminution progressive du nombre de ponts capillaires ce qui se traduit par une diminution de la pente de la densification jusqu'à l'optimum. Ce dernier est obtenu lorsque tous les ménisques ont disparu et que la traction capillaire s'exerce en périphérie du compact comme c'est le cas dans le régime capillaire. L'optimum de densification intervient pour des teneurs en eau correspondant à la limite d'entrée d'air. Nous avons préalablement précisé que celle-ci s'établissait pour des degrés de saturation voisins de 90% pour lesquels le compact est totalement mouillé jusqu'à sa périphérie où les ménisques sont circonscrits et exercent ainsi leur action sur la globalité de l'échantillon. L'optimum de densification correspond donc bien à la définition de l'Optimum Proctor décrit en science des sols. La saturation progressive du milieu va ensuite le faire passer dans le régime de la « pseudo-goutte » au sein de laquelle les actions capillaires vont progressivement s'annihiler. La compacité décroît ainsi jusqu'à la saturation totale au-delà de laquelle la fraction volumique du milieu sera donnée par la courbe de saturation du produit.

Ces premières observations méritent d'être confirmées sur d'autres produits. Les limites entre les différents domaines doivent aussi être définies pour un plus grand domaine de fraction volumique solide, il faudra pour cela pouvoir assurer la maîtrise de la compacité de l'échantillon en cours de séchage ou de drainage / imbibition. Ceci constitue un challenge auquel nous ne sommes à l'heure actuelle pas en mesure de répondre mais qui ouvre des perspectives à ce travail de recherche.

4.3. SYNTHESE

Au travers de l'étude de l'influence des contraintes mécaniques sur l'expression du phénomène de texturation nous avons dans un premier temps pu interpréter les cinétiques de relaxation sous contraintes vibratoires en regard des différents modèles proposés dans la littérature. Alors qu'ils étaient initialement proposés pour l'étude du tassement de milieux secs ou saturés, nous avons cherché à étendre leur domaine de validité aux milieux granulaires humides insaturés. Les modèles de Kawakita, KWW et de Lesaffre présentent un ajustement très satisfaisant aux résultats expérimentaux de notre étude. L'application du modèle de Chicago est en revanche nettement moins concluante. Les travaux de Lesaffre *et al.* (2000) ayant au préalable montré que le modèle devait être modifié pour être convenablement appliqué au milieux saturés, nous pouvons donc conclure qu'il n'est valable en l'état que pour modéliser la relaxation sous contraintes de milieux granulaires secs. La totalité des modèles développés étant de nature empirique, nous avons proposé un modèle phénoménologique dont les fondements reposent sur une loi de consolidation mécanique. Son application en fait un outil de choix pour l'étude de la relaxation sous contraintes vibratoires dans la mesure où l'intégralité de ses paramètres ont une signification physique mais aussi de par sa validité sur l'intégralité du domaine hydrique des produits.

En ce qui concerne l'allure du phénomène de texturation, les essais de tassement permettent de constater que les contraintes vibratoires entraînent sa translation vers les valeurs de fractions volumiques solides élevées entre l'état sec et la transition pâteuse. Au-delà, l'essai ne peut être conduit convenablement, la taille des morceaux de pâtes excédant celle de l'éprouvette et les phénomènes d'adhésion aux parois altérant son déroulement.

Lors du compactage statique le phénomène de texturation se manifeste à nouveau. Celui-ci ne résulte cependant pas uniquement de la translation du phénomène observé à l'issue du malaxage dans la mesure où les agglomérats constitutifs du lit initial sont détruits lors de la genèse du compact qui est un milieu homogène à l'échelle macroscopique. Nous avons pu mettre évidence que les forces motrices induisant la succession des différentes phases étaient liées aux états de l'eau au sein de la matrice granulaire. Il est très intéressant de constater que les variations d'intensité des forces capillaires à l'échelle globale du compact conduisent au même phénomène que l'évolution des possibilités d'arrangement des agglomérats entre eux à l'échelle du lit vrac. Quoiqu'il en soit, si les mécanismes entrant en jeu sont encore à confirmer, les résultats obtenus montrent très clairement que le mouillage d'un milieu

granulaire conduit à la succession d'état texturaux répondant à une logique qui est indépendante du produit et du mode de mise en œuvre.

4.4. BIBLIOGRAPHIE

- Boutreux, T., de Gennes, P.G., (1997). Compaction of granular mixtures : a free volume model. *Physica A*, 244, 59-67.
- Evesque, P., (2000). Eléments de mécanique quasi-statique des milieux granulaires mouillés ou secs. *Powder and Grains*. Rotterdam : Biarez et Gourvès.
- Holtz, R.D., Kovacs, W.D., (1981). *An introduction to geotechnical engineering*. Englewood Cliffs, N.J : Prentice-Hall, Inc.
- Kawakita, K., Lüdde K.H., (1970/71). Some considerations on powder compression equations. *Powder technology* 4, 61-68.
- Knight, J.B., Fandrich, C.G., Lau, C.N., Jaeger, H.M., Nagel, S.R., (1995). Density relaxation in a vibrated granular material. *Physical review E*, 51, 3957-3963.
- Lesaffre, C., Mineau, V., Picart, D., Van Damme, H., (2000). Densification under vibration of saturated granular packing. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t.1, Série IV, 647-653.
- Nowak, E.R., Knight, J.B., Povinelli, M.L., Jaeger, H.M., Nagel, S.R., (1997). Reversibility and irreversibility in the packing of vibrated granular material. *Powder technology*, 94, 79-83.
- Philippe, P., (2002). *Etude théorique et expérimentale de la densification des milieux granulaires*. Thèse de Doctorat. Université de Rennes I. extrait le 14 Janvier 2008 de <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00001818/en/>
- Rémond, S., (2003). Simulation of the compaction of confined mono-sized spherical particle system under symmetric vibration. *Physica A* 329, 127-146.
- Rosato, A.D., Yacoub, D., (2000). Microstructure evolution in compacted granular beds. *Powder Technology*, 109, 255-261.
- Rough, S.L., Wilson, D.I., Bayly, A., York, D., (2003). Tapping characterisation of high shear mixer agglomerates made with ultra high viscosity binders. *Powder Technology*, 132, 249-266.
- Yamashiro, M., Yuasa, Y., et Kawakita, K., (1983). An experimental study on the relationship between compressibility, fluidity and cohesion of powder solids at small tapping numbers. *Powder Technology*, 34, 709-725.
- Yu, A.B., Hall, J.S., (1994). Packing of fine powder subjected to tapping. *Powder Technology*, 78, 247-256.

Conclusion générale & Perspectives

L'agglomération de poudres par voie humide est un procédé d'application très large, au croisement de plusieurs champs disciplinaires. L'étude bibliographique révèle bien la richesse des travaux s'intéressant à ce procédé ainsi que la diversité « culturelle » des auteurs qui y sont associés. Il ressort cependant une difficulté d'harmonisation des résultats, due à une partielle méconnaissance du large champ des matières premières, des procédés et des techniques employées, malgré le concept fédérateur de milieu granulaire. Notre approche dans ce travail propose un cadre de description « théorique » permettant le suivi des variations hydriques, texturales et morpho-granulométriques d'un matériau granulaire. Le **diagramme hydro-textural** ainsi proposé représente une base théorique sur laquelle s'appuie l'analyse des transformations texturales encourues lors du séchage, du drainage et de l'imbibition de matrices granulaires mais aussi au cours des différents procédés de mise en forme de tels milieux. En enrichissant cette représentation par les données relatives à leur comportement mécanique et à l'état de l'eau, il est proposé une « cartographie » des états hydro-texturaux, qui s'apparente à un diagramme d'état macroscopique pour ce type de mélanges solide-liquide-gaz. Si les fondements d'une telle représentation sont établis, les limites de chaque domaine hydrique défini se doivent d'être plus distinctement déterminées et ce sur une gamme de compacité plus large.

L'utilisation de ce diagramme pour le suivi des variations des caractéristiques du milieu au cours d'une opération de malaxage sous faible cisaillement a néanmoins permis, grâce à la prise en compte conjointe des modifications morpho-granulométriques et texturales, la mise en évidence d'une phénoménologie propre aux deux échelles d'observation du milieu granulaire : l'échelle de l'agglomérat et l'échelle du lit.

A l'échelle des agglomérats, nous avons pu montrer que la diminution de compacité consécutive à la croissance des entités, obéit à une loi puissance, qui a été identifiée comme inhérente à un **processus d'agglomération de type fractal**. Ce résultat permet d'envisager une modélisation plus fine du phénomène d'agglomération, dans le sens où les conditions opératoires et les caractéristiques physico-chimiques des éléments de la formulation pourront être reliées à la dimension fractale et aux propriétés des nuclei. Ceci nécessitera cependant la réalisation d'un plan d'expérience rigoureux.

A l'échelle du lit d'agglomérats, le suivi des caractéristiques hydro-texturales a permis de mettre en évidence un **phénomène de texturation** soulignant le caractère non aléatoire des

variations de compacité au cours du mouillage. Ce phénomène constitué de la succession de trois phases se manifeste dans un premier temps par un *foisonnement*. Vient ensuite une phase de *densification* jusqu'à un optimum au-delà duquel le milieu va tendre progressivement jusqu'à la saturation. On est alors dans la phase de *dilution*. La sensibilité des différentes phases de ce phénomène de texturation à des contraintes postérieures à l'élaboration des milieux (compactage, tassement) a permis de fournir des éléments explicatifs de la succession des différentes phases. A l'échelle d'un milieu discret, constitué d'un lit d'agglomérats, le phénomène de texturation est dépendant des paramètres morpho-granulométriques des agglomérats dont l'évolution de l'agencement constitue l'origine même du phénomène. A l'échelle d'un milieu continu (compacts), les forces motrices induisant la succession des différentes phases sont liées aux états de l'eau au sein de la matrice granulaire.

Les descriptions séparées des différentes phases de ce phénomène de texturation dont on trouve la mention dans la littérature (foisonnement des sables d'une part et courbe Proctor, obtenue sur de nombreux géomatériaux, d'autre part) et sa persistance quelles que soient les contraintes d'élaboration appliquées aux milieux, donnent à ce phénomène un caractère universel susceptible de décrire l'évolution texturale des milieux granulaires au cours de leur mouillage.

Les essais menés au cours de ces travaux nous ont également permis d'aborder un versant plus « physique » de la thématique des milieux granulaires. Dans ce sens, nous avons été amené à étendre le domaine de validité des modèles décrivant les cinétiques de relaxation sous contraintes vibratoires au domaine des milieux granulaires humides insaturés. Par ailleurs, un modèle décrivant le tassement sous vibration, et basé sur une loi de consolidation mécanique, est proposé. Il se distingue notamment des modèles en usage par la signification physique de l'intégralité de ses paramètres. Son application en fait un outil de choix pour l'étude de la relaxation sous contraintes vibratoires.

Enfin, il a été montré que la transition agglomérat / pâte peut être modélisée par une loi puissance entre une dimension caractéristique et la teneur en eau. La structure de cette relation, permet d'identifier ce phénomène comme appartenant à la classe des **phénomènes de type percolation**. Ce corpus d'interprétation converge vers la mise en évidence du rôle majeur d'une teneur en eau critique, autour de laquelle deux régimes distincts se structurent. Cette teneur en eau semble très voisine de la limite de plasticité. Puisque l'existence d'une

teneur en eau de transition entre les consistances « liquide » et « plastique » est totalement validée, en géotechnique notamment, ce travail montre que la transition de consistance induit de façon concomitante des transitions de l'état hydro-textural d'une part, et de l'état morpho-granulométrique d'autre part. La mise en évidence d'une telle teneur en eau, permet dès lors de situer la recherche d'un optimum de mouillage sur un champ plus rationalisé.

Annexes

ANNEXE A

Tableau A. 1. Valeurs des principales limites caractéristiques du phénomène de texturation

		Kaolin	Cellulose Microcristalline	Phosphate de Calcium
FOISSONNEMENT	domaine hydrique	0 à 0,015	0 à 0,479	0 à 0,14
	Φ_{init}	0,148	0,249	0,27
	Φ_{min}	0,131	0,114	0,185
	$\Delta \Phi$	0,017	0,135	0,085
	S_{init}	0	0	0
	S_{min}	0,006	0,131	0,09
	ΔS	0,006	0,131	0,09
DENSIFICATION	domaine hydrique	0,015 à 0,384	0,479 à 1,85	0,14 à 0,354
	Φ_{min}	0,131	0,114	0,185
	Φ_T	0,289	0,175	0,249
	Φ_{opt}	0,453	0,252	0,491
	$\Delta \Phi$	0,322	0,138	0,306
	S_{min}	0,006	0,131	0,09
	S_T	0,344	0,433	0,259
	S_{opt}	0,821	0,934	0,876
	ΔS	0,825	0,803	0,867
DILUTION	domaine hydrique	> 0,384	> 1,85	> 0,354
	$\Phi_{saturation}$	0,454	0,256	0,43
	$w_{saturation}$	0,452	1,95	0,51

ANNEXE B

Tableai B. 1. Valeurs des paramètres de l'équation 4.17

	$w (-)$	Φ_0	Φ_∞	K
Kaolin	0	0.11	0.17	0.37
	0.04	0.12	0.17	0.30
	0.11	0.18	0.23	0.15
	0.17	0.25	0.29	0.07
	0.21	0.27	0.31	0.07
	0.33	0.29	0.32	0.04
	0.39	0.24	0.26	0.04
Cellulose Micro- cristalline	0.08	0.18	0.17	0.23
	0.12	0.18	0.25	0.20
	0.16	0.16	0.24	0.25
	0.26	0.14	0.20	0.29
	0.36	0.12	0.17	0.34
	0.47	0.11	0.16	0.34
	0.68	0.13	0.16	0.22
	0.78	0.12	0.16	0.31
	0.90	0.13	0.17	0.27
	1.09	0.14	0.18	0.24
	1.20	0.14	0.18	0.20
	1.50	0.15	0.19	0.17
Phosphate de Calcium	1.70	0.14	0.18	0.22
	0.03	0.21	0.40	0.28
	0.06	0.17	0.28	0.32
	0.10	0.16	0.27	0.33
	0.15	0.19	0.28	0.24
	0.17	0.21	0.31	0.20
	0.32	0.28	0.39	0.11
	0.36	0.22	0.46	0.32

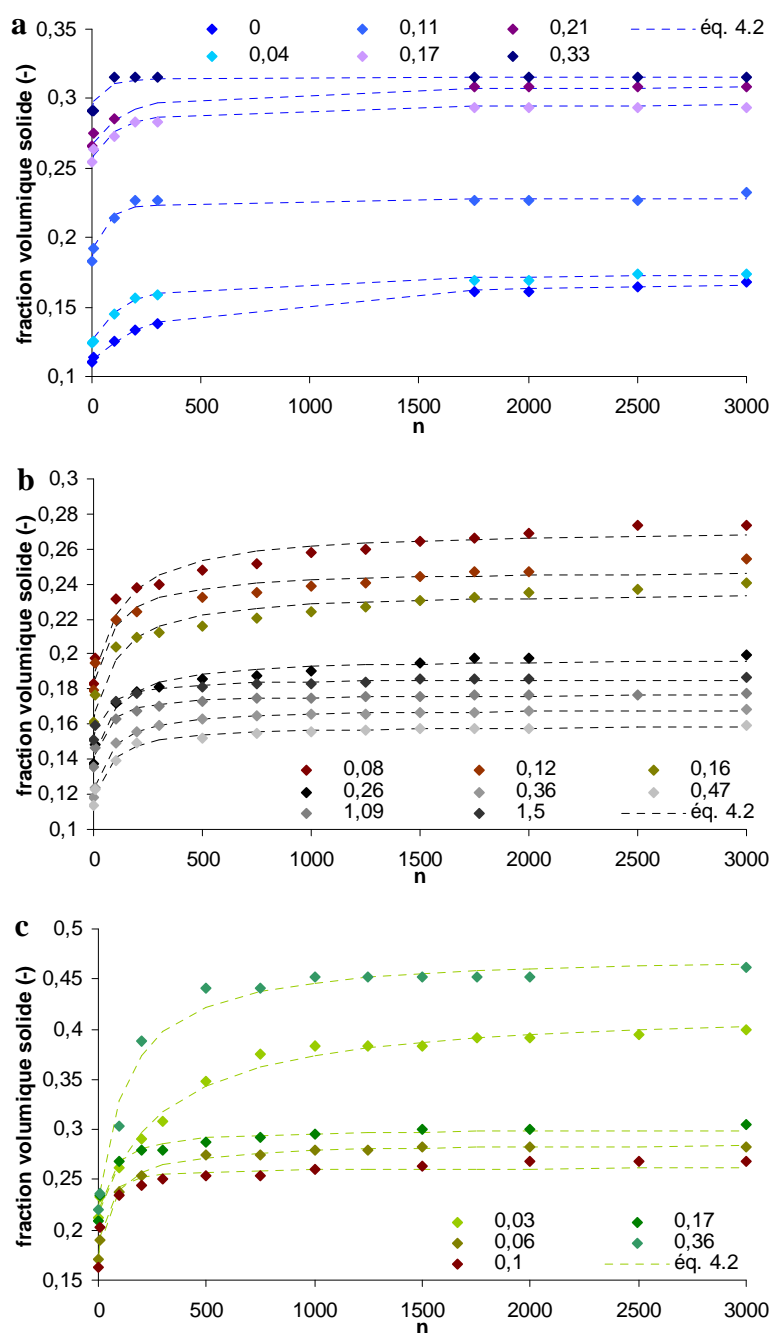


Figure B. 1. Modélisation des cinétiques de relaxation sous contraintes vibratoires par le modèle de Kawakita (eq. 4.2) : a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium

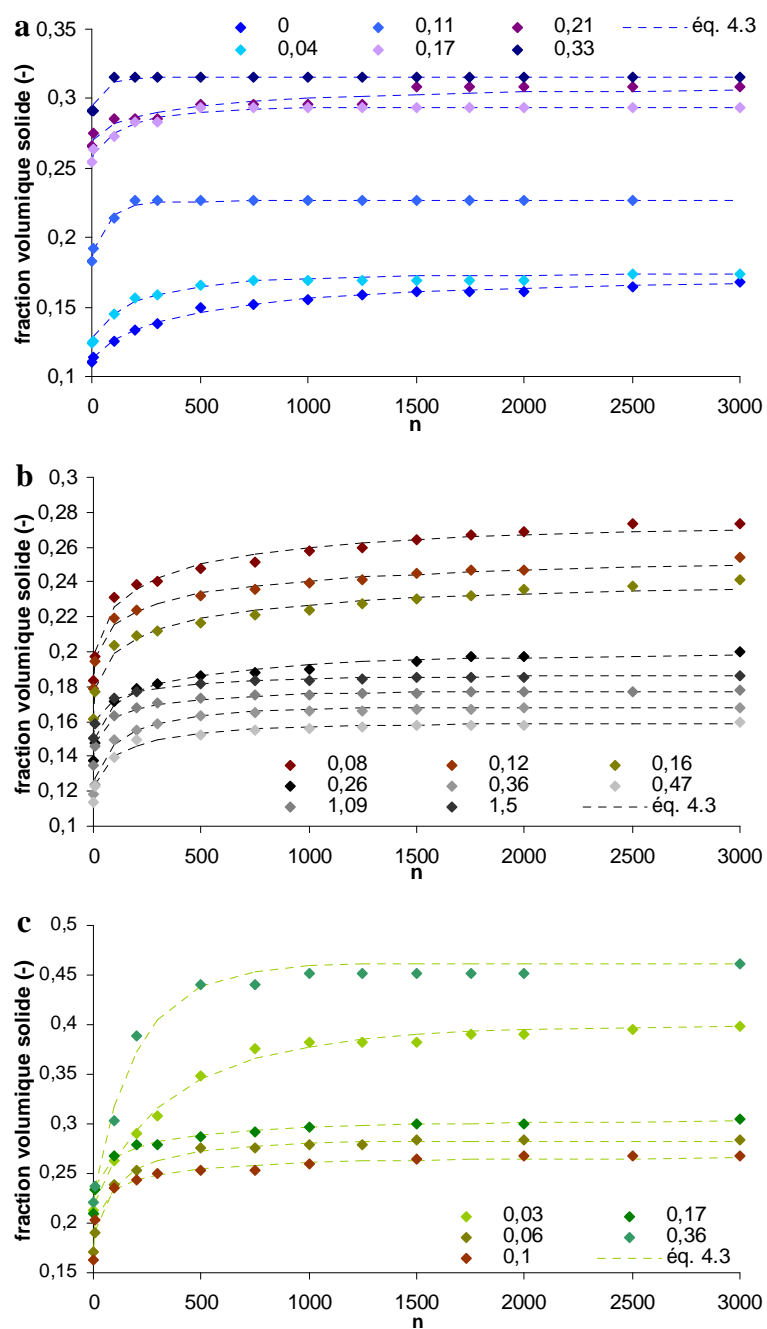


Figure B. 2. Modélisation des cinétiques de relaxation sous contraintes vibratoires par le modèle de KWW (eq. 4.3) : a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium

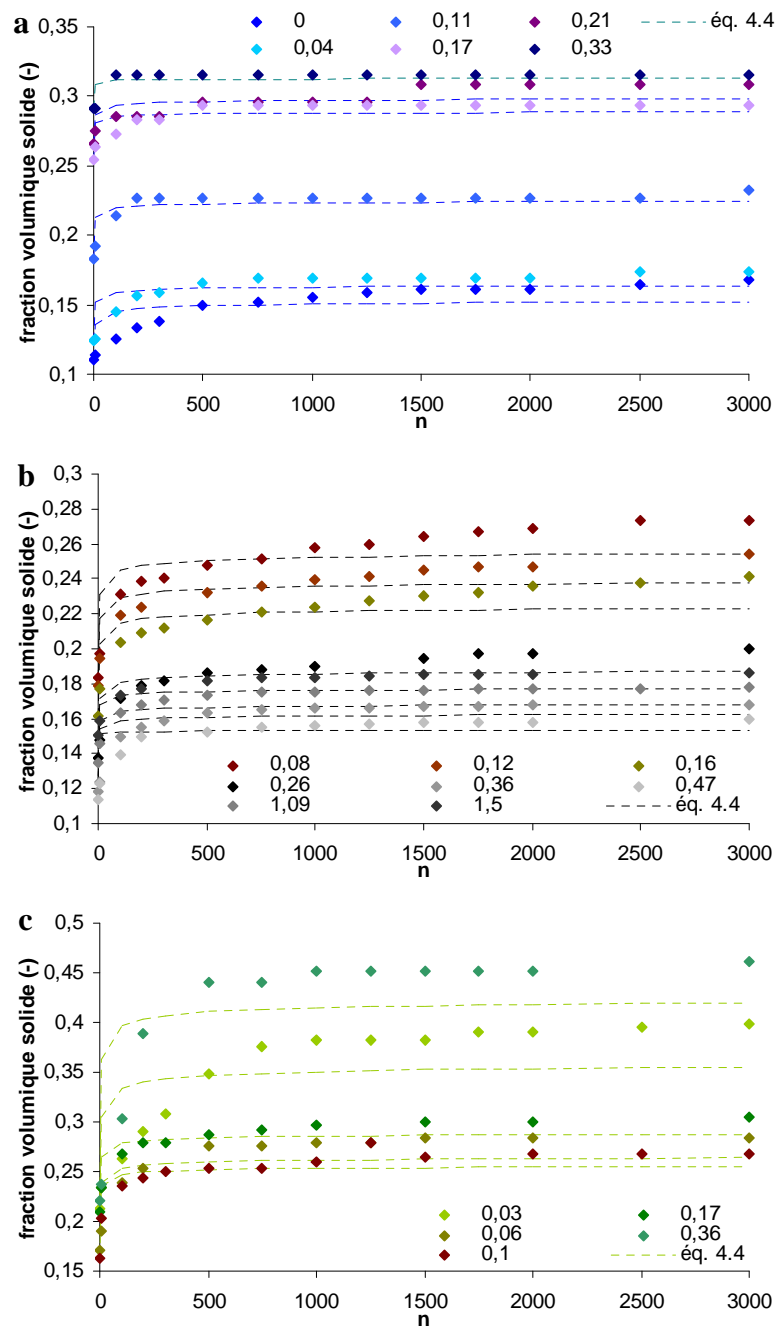


Figure B. 3. Modélisation des cinétiques de relaxation sous contraintes vibratoires par le modèle de Chicago (eq. 4.4) (Knight et al., 2005): a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium

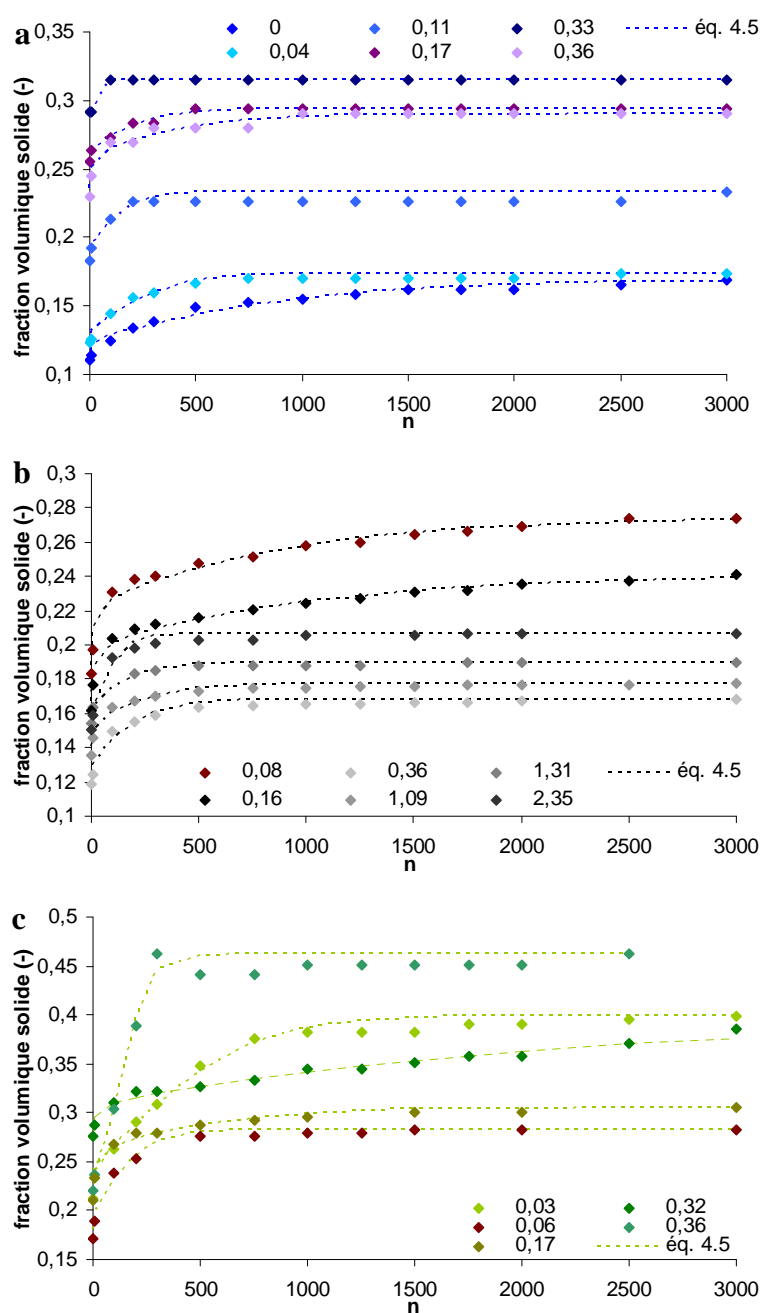


Figure B. 4. Modélisation des cinétiques de relaxation sous contraintes vibratoires par le modèle de Lesaffre et al. (eq. 4.5) : a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium

NOMENCLATURE

Lettres grecques

ε	retrait mécanique	[-]
Γ	rapport entre l'accélération générée par un tassement et l'accélération de l'apesanteur	[-]
Φ	fraction volumique solide	[-]
Φ_0	fraction volumique initiale du produit vrac	[-]
Φ_∞	fraction volumique solide obtenue en fin d'essai de tassement	[-]
Φ_a	fraction volumique solide des agglomérats	[-]
$\Phi_{a,i}$	fraction volumique solide des agglomérats de diamètre d_i	[-]
Φ_i	fraction volumique solide associée à la teneur en eau d'entrée d'air	[-]
Φ_{min}	compacité du milieu vrac à l'optimum de foisonnement	[-]
Φ_{mono}	fraction volumique solide associée à une teneur en eau assurant la saturation de la surface spécifique des particules par une monocouche moléculaire d'eau	[-]
Φ_N	compacité du nucleus	[-]
Φ_{opt}	compacité du milieu vrac à l'optimum de densification (optimum Proctor)	[-]
Φ_{pendul}	fraction volumique solide associée à une teneur en eau permettant l'entrée dans le domaine pendulaire	[-]
Φ_r	fraction volumique solide associée à la teneur en eau résiduelle	[-]
Φ_t	compacité obtenue après un temps t	[-]
Φ_v	fraction volumique solide du lit vrac	[-]
ψ	succion capillaire	[mCE]
ψ_r	succion capillaire résiduelle	[mCE]
Ψ	sphéricité	[-]
ϖ	volume d'un trou constitutif d'un empilement vrac	[m ³]
ϖ_v	volume moyen des trous d'un empilement vrac	[m ³]
ρ_s^*	masse volumique réelle du solide	[g.cm ⁻³]
ρ_w^*	masse volumique réelle de l'eau	[g.cm ⁻³]
σ	tension superficielle	[N.m ⁻¹]
σ'	contrainte	[Pa]
σ_0'	contrainte initiale	[Pa]
τ	temps caractéristique de relaxation sous contrainte vibratoires	[s]
θ	teneur en eau volumique	[-]
θ_{sat}	teneur en eau volumique à saturation	[-]
θ_r	teneur en eau volumique résiduelle	[-]

Lettres latines modernes

A	préfacteur de la loi fractale	[-]
d	dimension de l'espace dans laquelle s'inscrit l'objet fractal considéré	[-]
d_s^*	rapport des masses volumiques du solide et de l'eau	[-]
d_i	diamètres équivalent-volume représentatifs de $i\%$ en nombre de la population	[mm]

d_{25}	diamètres équivalent-volume représentatifs de 25% en nombre de la population	[mm]
d_{50}	diamètres équivalent-volume représentatifs de 50% en nombre de la population	[mm]
d_{75}	diamètres équivalent-volume représentatifs de 70% en nombre de la population	[mm]
d_{50}^*	diamètre médian des particules solides constitutives de l'agglomérat	[mm]
d_{25}^g	diamètre des gouttes auquel 25% de la population est inférieur	[mm]
d_{50}^g	diamètre médian des gouttes	[mm]
d_{75}^g	diamètre des gouttes auquel 75% de la population est inférieur	[mm]
d_{25}^N	diamètre auquel 25% des nuclei est inférieur	[mm]
d_{50}^N	diamètre médian du nucleus	[mm]
d_{75}^N	diamètre auquel 75% des nuclei est inférieur	[mm]
DP	paramètre de dispersion granulométrique	[-]
D^f	dimension fractale	[-]
E	indice des vides	[-]
e_0	valeur de l'indice des vides au début de la compaction	[-]
e_{min}	valeur de l'indice des vides minimal obtenu après compaction	[-]
E	élancement	[-]
G	accélération de la pesanteur	[m.s ⁻²]
Hr	indice d'Hausner	[-]
I_p	indice de plasticité	[-]
K	constante de consolidation	[-]
L_c	longueur capillaire	[m]
m_g	masse de la phase gazeuse	[g]
m_h	masse humide	[g]
m_s	masse de la phase solide	[g]
m_w	masse de la phase aqueuse	[g]
n	porosité	[-]
N	nombre de particules solides constituant l'agglomérat	[-]
$N_{théo}$	nombre théorique de particules solides constituant l'agglomérat	[-]
N_T	nombre de tassements	[-]
p'	pression exercée lors de l'élaboration d'un compact	[Pa]
P_a	pression d'air	[Pa]
P_c	pression capillaire	[Pa]
P_i	pression d'entrée d'air	[Pa]
P_w	pression d'eau	[Pa]
Q	débit d'incorporation du liquide dans le bol du malaxeur	[m ³ .s ⁻¹]
S	degré de saturation	[-]
S_a	saturation des agglomérats	[-]
S_v	saturation du milieu vrac	[-]
t	temps	[s]
T	épaisseur de la couche d'eau adsorbée dans le modèle de Harkins et Jura	[nm]
V	volume représentatif de l'échantillon de milieu granulaire	[cm ³]
V_0	volume initial du produit vrac	[cm ³]
V_a	volume d'un agglomérat	[cm ³]

V_s	volume solide	[cm ³]
V_{N_T}	volume après N_T tassements	[cm ³]
V_v	volume des vides	[cm ³]
V_w	volume d'eau	[cm ³]
w	teneur en eau	[-]
w_i	teneur en eau d'entrée d'air	[-]
w_L	limite de liquidité	[-]
w_{max}	teneur en eau maximale ayant servi à l'élaboration des différentes masses humides	[-]
w_{mono}	teneur en eau permettant la saturation de la surface spécifique par une monocouche de molécules d'eau	[-]
w_N	teneur en eau associée à la valeur de compacité des nuclei	[-]
w_P	limite de plasticité	[-]
w_{pendul}	teneur en eau permettant l'entrée dans le domaine pendulaire	[-]
w_r	teneur en eau résiduelle	[-]
w_R	limite de retrait	[-]
w_{sat}	teneur en eau assurant la saturation du milieu considéré	[-]
w_T	teneur en eau de transition entre les deux phase de l'étape de densification du phénomène de texturation	[-]
x	nombre de cycles de chargements dans un essai triaxial	[-]
X_a	fraction volumique d'agglomérats	[-]

LISTE DES ILLUSTRATIONS

Figures

Figure 1. 1 : Le procédé d'agglomération (a) description traditionnelle, (b) approche moderne (Iveson et al., 2001).....	15
Figure 1. 2. Les différents mécanismes de nucléation : (a) mécanisme de distribution, (b) mécanisme d'immersion, (Iveson et al., 2001)	16
Figure 1. 3. Effets couplés de la variation de la taille des gouttes et des particules sur la taille finale des agglomérats, (Abberger et al., 2002).....	16
Figure 1. 4. Photographie MEB d'agglomérats formés avec des ratios taille des gouttes /taille de particules différents : a) ratio faible, b) ratio élevé, c) ratio voisin de1, (Abberger, 2002).....	17
Figure 1. 5. Formation d'un nucleus (a) imbibition du liquide au sein du milieu, (b) migration du liquide au sein du milieu (Iveson et al., 2001)	18
Figure 1. 6. Les différents états de l'eau dans un agglomérat (Newit et Conwey-Jones, 1958)	20
Figure 1. 7. Effet de la teneur en eau sur la croissance d'un mélange de sulfate de sodium et de cellulose dans un mélangeur à fort cisaillement : (1) nucléation seule, (2-4) induction et croissance rapide, (5) croissance rapide et rupture, (Hoornaert et al., 1998).....	22
Figure 1. 8. Carte du régime de croissance (Iveson et lister, 1998a).....	24
Figure 1. 9. Evolution de la fraction massique de trois classes granulométriques (fine, intermédiaire et grossière) et du d_{50} en fonction de la teneur en liant, (Saleh et al., 2005)	25
Figure 1. 10. Les différents types de filières d'extrusion (Castel, 1996)	28
Figure 1. 11. Assiette granulatrice (Castel, 1996).....	29
Figure 1. 12. Tambour-granulateur (Castel, 1996)	29
Figure 1. 13. Les différents types de lit fluidisés granulateurs (Castel, 1996)	30
Figure 1. 14. a) malaxeur à fort cisaillement (Versamix, n.d.) , b) malaxeur à faible cisaillement de type planétaire (Quattro QPM20 - Planetary Mixer, n.d.)	30
Figure 1. 15. Rôle du malaxeur (Charonnat, 1999).....	31
Figure 1. 16. Exemple d'un cycle de malaxage, (Charonnat, 1999).	32
Figure 1. 17. Progression de l'homogénéité de consistance du béton, (Charonnat, 1999).....	34
Figure 1. 18. Schéma d'écoulement dans un mélangeur planétaire pour un milieu sec, (Laurent, 2005).....	36
Figure 1. 19. Coupe transversale du bol du mélangeur planétaire au cours du malaxage d'un milieu humide, (Laurent, 2005).....	36
Figure 1. 20. Evolution de la taille moyenne des agglomérats en fonction du degré de saturation des pores pour différents mélanges de poudres et de liants (Ritala et al., 1988)	40
Figure 1. 21. La carte de régime de nucléation, (Hapgood et al., 2003)	44
Figure 1. 22. Représentation graphique des zones pour lesquelles intervient une coalescence de type I, II ou un rebond, Liu et al. (2000)	47
Figure 1. 23. Influence de la taille des particules d'alumine constitutives du mélange sur les valeurs de la porosité pour deux types d'empilements : empilement vrac non tassé et empilement vrac tassé, Guerin (2004)	53
Figure 1. 24. Evolution du réseau de contact entre les centres de gravité des sphères constitutives de l'empilement en fonction de leur taille, (Yang et al., 2000)	54

Figure 1. 25. Evolution de la fréquence du nombre de coordination en fonction de la taille des sphères constitutives de l'empilement, (Yang et al., 2000)	54
Figure 1. 26. Evolution du nombre de coordinations en fonction de la porosité, (Yang et al., 2000).....	55
Figure 1. 27. Evolution de la porosité en fonction R_F , (Yu et al., 2003).....	56
Figure 1. 28. a) évolution de la densité de l'empilement de particules sèches en fonction de la déviation standard géométrique (Guerin, 2004), b) Empilement d'Apollonios (200 avant JC)	56
Figure 1. 29. Evolution de la porosité en fonction de la sphéricité pour différentes formes de particules. a) empilement vrac non tassé, b) empilement vrac tassé (Zou et Yu, 1996) ..	58
Figure 1. 30. Evolution de la porosité en fonction de la teneur en eau pour un empilement constitué de sphères monodisperses de taille variables (Feng et Yu, 1998).....	60
Figure 1. 31. Comparaison entre les valeurs de porosité expérimentales et celles fournies par le modèle (éq. 1.13) pour différentes teneurs en eau, (Feng et Yu, 2000)	61
Figure 1. 32. Evolution de la fraction volumique vrac en fonction de la teneur en eau pour un empilement constitué de sphères monodisperses de taille variables (Feng et Yu, 1998). 62	
Figure 1. 33. Relation entre la teneur en eau et la porosité pour des mélanges ternaires dont la composition en petites /moyennes /grandes billes de verre diffère. \square : 0.17/0.66/0.17, \circ : 0.33/0.17/0.50, \triangle : 0.33/0.34/0.33, (Zou et al., 2003)	64
Figure 1. 34. Influence de la fraction en petits éléments sur l'évolution de la porosité pour différentes teneurs en eau (\blacklozenge : a sec, \square : teneur en eau de 0.12%, \triangle : teneur en eau de 4%), (Zou et al., 2003)	65
Figure 1. 35. Formation d'agglomérats lors du mouillage à 4% de teneur en eau d'un ensemble de billes de verre polydisperses : a) vue d'ensemble, b) détail d'un agglomérat, Zou et al. (2003)	65
Figure 1. 36. Mise en évidence des concepts de porosité intra-agglomérat et inter-agglomérat, (Yu et al., 1995).....	66
Figure 1. 37. Evolution de la porosité d'agglomérats de charbon en fonction de la teneur en eau, (Yu et al., 1995)	66
Figure 1. 38. Evolution texturale des agglomérats en fonction de la teneur en liant. a) suivi de la porosité (Kristensen, 1996), b) suivi de la densité (Podczek, 2003).....	67
Figure 1. 39. a) évolution de la densité vrac en fonction de la teneur en eau, b) influence de la déformation des agglomérats, de leur distribution de taille et de la friction interparticulaire sur la densité du lit, (Yu et al., 1995)	68
Figure 1. 40. Evolution de la densité vrac en fonction de la teneur en liant, (Podczek, 2003)	69
Figure 1. 41. Courbes Proctor normale et modifiée (Alshihabi, 2002)	70
Figure 1. 42. Relation entre la teneur en liant et la densification des compacts dans le cadre du procédé de frittage, (Hu et Baker, 1995)	71
Figure 2. 1. Représentation schématique d'un milieu granulaire humide.....	84
Figure 2. 2. Diagramme hydro-textural	86
Figure 2. 3. Distributions granulométriques	88
Figure 2. 4. Distributions granulométriques en fréquence cumulée.....	88
Figure 2. 5. Localisation des trois produits au sein du diagramme de Geldart (Kunii et Levenspiel, 1991) : kaolin ; phosphate de calcium ; cellulose microcristalline.....	90
Figure 2. 6. Abaque de Casagrande, (Magnan, 1997)	92
Figure 2. 7. Pénétrömètre à cône Controlab	94
Figure 2. 8. a) cellule de compression, b) compacts d'élancements 1 à gauche et 0.5 à droite	96

Figure 2. 9. Schéma de principe du banc de sorption.....	98
Figure 2. 10. a) vue du banc de sorption, b) vue d'un échantillon placé au sein d'une enceinte régulée en humidité par une solution saline	99
Figure 2. 11. Les différentes zones constitutives d'une isotherme	100
Figure 2. 12. Courbe de rétention de l'humidité classique.....	102
Figure 2. 13. La cellule de Richards	105
Figure 2. 14. Domaines de consistance des trois matières	109
Figure 2. 15. Localisation des produits au sein de l'abaque de Casagrande.....	110
Figure 2. 16. Localisation des limites de plasticité et de liquidité au sein des diagrammes hydro-texturaux a) du kaolin et b) du phosphate de calcium.....	111
Figure 2. 17. Cinétiques de séchage, a) kaolin ($\Phi_{initiale}=0.43$, $e=1$), b) cellulose microcristalline ($\Phi_{initiale}=0.26$, $e=1$)	113
Figure 2. 18. Influence de l'élancement sur l'allure des cinétiques de séchage, a) kaolin ($\Phi_{initiale}=0.43$), b) cellulose microcristalline ($\Phi_{initiale}=0.26$).....	113
Figure 2. 19. Influence de la compacité initiale sur l'allure des cinétiques de séchage, a) kaolin ($e=1$), b) cellulose microcristalline ($e=1$).....	113
Figure 2. 20. Influence de l'humidité relative et de l'élancement sur le phénomène de retrait. a) kaolin ($\Phi_{initiale}=0.43$), b) cellulose microcristalline ($\Phi_{initiale}=0.26$).....	114
Figure 2. 21. Influence de la compacité initiale de l'échantillon sur le phénomène de retrait a) kaolin, b) cellulose microcristalline.	116
Figure 2. 22Figure 2.22. Représentation des chemins de séchage au sein du diagramme hydro-textural, a) kaolin, b) cellulose microcristalline	117
Figure 2. 23. Modélisation par l'équation de GAB des isothermes obtenues pour les différentes compacités initiales des échantillons. a) kaolin, b) cellulose microcristalline	118
Figure 2. 24 Influence de l'élancement des échantillons sur le phénomène de sorption, a) kaolin, b) cellulose microcristalline	118
Figure 2. 25. Localisation du domaine hygroscopique et de la transition vers le domaine pendulaire sur le diagramme hydro-textural. a) kaolin, b) cellulose microcristalline..	120
Figure 2. 26. Modification texturales du milieu au cours de cycles de drainage / imbibition a) kaolin, b) cellulose microcristalline	122
Figure 2. 27. Courbes de rétention de l'humidité. a) mise en évidence du phénomène d'hystérèse, b) influence de la compacité sur l'allure des courbes	123
Figure 2. 28. Représentation des états de l'eau au sein du diagramme hydro-textural, a) kaolin, b) cellulose microcristalline	125
Figure 3. 1. Changement d'échelle du milieu en cours de mouillage pendant une opération de granulation humide	132
Figure 3. 2. Mélangeur planétaire Kenwood Major 1200, a) équipé de sa pâle en K, b) en configuration permettant la pulvérisation du liquide	137
Figure 3. 3. a) dimensions du mobile d'agitation, b) trajectoire du mobile au sein du bol avec A et B représentant les deux arêtes opposées de la pâle d'agitation (Laurent, 2005)...	137
Figure 3. 4. Les différentes étapes du cycle de malaxage discontinu : 1) mélange, 2) homogénéisation, 3) vidange, 4) mesure.....	139
Figure 3. 5. Homogénéité de répartition de la phase liquide au sein du mélange à l'issue du cycle de malaxage	140
Figure 3. 6. Distribution de la taille des gouttes en sortie de la buse de pulvérisation	141
Figure 3. 7. Les différentes étapes du cycle de malaxage discontinu : 1) mélange, 2) homogénéisation, 3) vidange, 4) mesure.....	141

Figure 3. 8. Exemples de profils de consommation énergétique au cours des phases d'homogénéisation (cycle discontinu, mouillage par versement, 70 rpm)	143
Figure 3. 9. Evolution morphologique du mélange kaolin / eau au cours du mouillage, a) $w=10\%$, b) $w=25\%$, c) $w=45\%$	147
Figure 3. 10. Evolution morphologique du mélange cellulose microcristalline / eau au cours du mouillage. a) $w=70\%$, b) $w=110\%$, c) $w=160\%$	147
Figure 3. 11. Evolution morphologique du mélange phosphate de calcium / eau au cours du mouillage. a) $w=11,4\%$, b) $w=21,1\%$, c) $w=46\%$	147
Figure 3. 12 Evolution des distributions granulométriques des différents mélanges au cours du processus de mouillage. a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium	148
Figure 3. 13. Evolution des diamètres médians au cours du processus de mouillage, a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium.....	149
Figure 3. 14. Variations hydro-texturales du kaolin en fonction de la teneur en eau: a) degré de saturation, b) fraction volumique solide	151
Figure 3. 15. Variations hydro-texturales de la cellulose microcristalline en fonction de la teneur en eau: a) degré de saturation, b) fraction volumique solide	151
Figure 3. 16. Variations hydro- texturales du phosphate de calcium en fonction de la teneur en eau: a) degré de saturation, b) fraction volumique solide	151
Figure 3. 17. Elaboration d'une structure fractale régulière à partir d'un initiateur (a) constituant le motif élémentaire (b) de la structure fractale (c), d'après Botet (2001). 153	
Figure 3. 18. Elaboration d'une structure fractale désordonnée à partir d'un initiateur (a) constituant le motif élémentaire (b) de la structure fractale (c), d'après Botet (2001). 153	
Figure 3. 19. Manifestation du comportement fractal de l'agglomération (Log-Log à droite), a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium.....	155
Figure 3. 20. Représentation schématique d'un agglomérat de volume V constitué d'un ensemble de N particules sphériques pouvant constituer son volume solide V_s	157
Figure 3. 21. Evolution du nombre théorique de particules constitutives d'un agglomérat de kaolin en fonction de sa taille	158
Figure 3. 22. Modélisation de l'évolution texturale des agglomérats par le modèle fractal (équ. 3.12), le nucleus constitue la structure génératrice. a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium	159
Figure 3. 23. Modélisation de la croissance des agglomérats par le modèle fractal (équ. 3.17). a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium.....	161
Figure 3. 24. Comparaison entre le modèle de croissance fractale obtenu par calage du paramètre w_{sat} et celui où $w_{sat} = w_P$ (équ. 3.17). a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium	162
Figure 3. 25. Influence de la nature du cycle de malaxage sur la croissance des agglomérats. a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium.....	163
Figure 3. 26. Influence de la vitesse de rotation des pâles sur la texturation des agglomérats a) kaolin, b) cellulose microcristalline	164
Figure 3. 27. Influence de la vitesse de rotation des pâles sur la croissance des agglomérats. a) kaolin, b) cellulose microcristalline	164
Figure 3. 28. Influence du mode de mouillage sur (a) l'évolution texturale et (b) dimensionnelle des agglomérats de kaolin.....	167
Figure 3. 29. Influence de la taille des gouttes sur la croissance des agglomérats de kaolin	169
Figure 3. 30. Mise en évidence du phénomène de texturation, a)kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium	171

Figure 3. 31. Manifestation de l'indépendance du phénomène de texturation à la taille de l'emporte pièce ayant permis d'effectuer les prélèvements	173
Figure 3. 32. Comparaison de l'allure du phénomène de texturation à celle du profil de consommation énergétique. a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium	174
Figure 3. 33. Variation de la compacité d'un milieu remanié en fonction de la valeur de DP	176
Figure 3. 34. Evolution du paramètre de dispersion (DP) en fonction de la teneur en eau. a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium	177
Figure 3. 35. a) évolution de la sphéricité sur le domaine hydrique, b) corrélation entre la sphéricité et la fraction volumique solide au cours de la phase de densification	179
Figure 3. 36. Influence de la nature du cycle de malaxage sur le phénomène de texturation. a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium	180
Figure 3. 37. Influence de la vitesse de rotation des pâles sur le phénomène de texturation, a) kaolin, b) cellulose microcristalline	181
Figure 3. 38. Influence du mode de mouillage sur a) l'évolution du phénomène de texturation du kaolin et b) la valeur du paramètre de dispersion granulométrique	182
Figure 3. 39. Influence du mode opératoire sur le phénomène de texturation, a) kaolin, b) cellulose microcristalline	183
Figure 3. 40. Evolution de la fraction volumique d'agglomérats (X_a) en fonction de la teneur en eau. a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium	185
Figure 3. 41. Agglomérats en cours de fusion après le franchissement de w_T . a) kaolin ($w=0,31$), b) cellulose microcristalline ($w=1,44$), c) phosphate de calcium ($w=0,34$).	186
Figure 3. 42. Mise en évidence du phénomène de percolation des agglomérats (éq. 3.18). a) kaolin (70 rpm), b) cellulose microcristalline (140 rpm), c) phosphate de calcium (70 rpm)	186
Figure 4. 1. Voluméno-mètre de tassage (Stampfvolumeter STAV 2003 JEL).....	203
Figure 4. 2. Modélisation des cinétiques de relaxation sous contraintes vibratoires par l'équation 4.17 : a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium.....	206
Figure 4. 3. Modulation du phénomène de texturation sous l'effet des contraintes vibratoires : a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium.....	209
Figure 4. 4. Cellule de compression (a) et presse instrumentée (b) ayant servi à la réalisation des compacts	211
Figure 4. 5. Modulation du phénomène de texturation sous l'effet des contraintes de compression : a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium.....	212
Figure 4. 6. Texturation des compacts et états de l'eau. a) kaolin, b) cellulose microcristalline	214
Figure B. 1. Modélisation des cinétiques de relaxation sous contraintes vibratoires par le modèle de Kawakita (éq. 4.2) : a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium	226
Figure B. 2. Modélisation des cinétiques de relaxation sous contraintes vibratoires par le modèle de KWW (éq. 4.3) : a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium	227
Figure B. 3. Modélisation des cinétiques de relaxation sous contraintes vibratoires par le modèle de Chicago (éq. 4.4) (Knight et al., 2005): a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium	228

<i>Figure B. 4. Modélisation des cinétiques de relaxation sous contraintes vibratoires par le modèle de Lesaffre et al. (éq. 4.5) : a) kaolin, b) cellulose microcristalline, c) phosphate de calcium</i>	<i>229</i>
---	------------

Tableaux

<i>Tableau 1. 1. Influence des paramètres de conduite du mélangeur-granulateur sur les caractéristiques des agglomérats obtenus, (Castel,1996).....</i>	<i>39</i>
<i>Tableau 2. 1. d_{25}, d_{50}, d_{75}, DP pour chacune des matières premières</i>	<i>89</i>
<i>Tableau 2. 2. Masses volumiques réelles des trois matières premières</i>	<i>89</i>
<i>Tableau 2. 3. Récapitulatif des compacités étudiées et des teneurs en eau associées</i>	<i>97</i>
<i>Tableau 2. 4. Récapitulatif des compacités étudiées et des teneurs en eau associées</i>	<i>104</i>
<i>Tableau 2. 5. Limites mécaniques des trois produits de l'étude</i>	<i>108</i>
<i>Tableau 2. 6. Fraction volumique solide et degré de saturation pour w_P et w_L</i>	<i>111</i>
<i>Tableau 2. 7. Tableau récapitulatif des valeurs des couples (w_{mono}, Φ_{mono}) et (w_{pendul}, Φ_{pendul})</i>	<i>119</i>
<i>Tableau 2. 8. Tableau récapitulatif des valeurs des couples (w_r, Φ_r) et (w_i, Φ_i)</i>	<i>124</i>
<i>Tableau 3. 1. Principaux paramètres du procédé de malaxage étudiés</i>	<i>136</i>
<i>Tableau 3. 2. Récapitulatif des paramètres de l'équation 3.8</i>	<i>152</i>
<i>Tableau 3. 3. Valeurs des paramètres de l'équation 3.11 associées aux trois populations granulométriques des différentes matières premières</i>	<i>156</i>
<i>Tableau 3. 4. Valeurs des paramètres de l'équation 3.18 pour les trois matières premières</i>	<i>158</i>
<i>Tableau 3. 5. Influence de la vitesse des pâles sur les paramètres des équations 3.9 et 3.17</i>	<i>165</i>
<i>Tableau 3. 6. Influence du mode de mouillage sur les paramètres des équations 3.9 et 3.14</i>	<i>166</i>
<i>Tableau 3. 7 Evolution de l'indice d'Hausner (H_r) et de la sphéricité avec la teneur en eau</i>	<i>178</i>
<i>Tableau 3. 8. Valeurs des paramètres de l'équation 3.18 en fonction de la nature du produit et des conditions opératoires.....</i>	<i>187</i>
<i>Tableau 4. 1. Valeurs des R^2 obtenues à l'issue de la modélisation des cinétiques de relaxation</i>	<i>207</i>
<i>Tableau A. 1. Valeurs des principales limites caractéristiques du phénomène de texturation</i>	<i>224</i>
<i>Tableai B. 1. Valeurs des paramètres de l'équation 4.17</i>	<i>225</i>

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Publications

Rondet, E., Baylac, G., and Bataille, B. (2008). Psychrometry as a Methodological Tool for Optimizing the Spray Drying Process. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 34(3), 235-247.

Rondet, E., Delalonde, M., Ruiz, T., Desfours J.P. (2008). Hydrotextural and dimensional approach for characterising wet granular media agglomerated by kneading. *Chemical Engineering research and Design*, 86, 6, 560-568.

Rondet, E., Delalonde, M., Ruiz, T., Desfours J.P. (2008). Identification of granular compactness during the kneading of a humidified cohesive powder. *Powder Technology*, Accepted.

Communications avec acte

Rondet, E., Delalonde, M., Ruiz, T., Desfours J.P. (23 Mai 2007). Identification des arrangements granulaires lors du malaxage d'une poudre cohésive humidifiée. Congrès Science et Technologie des Poudres et Matériaux Frittés, Albi, France.

Rondet, E., Delalonde, M., Ruiz, T., Desfours J.P. (10 Octobre 2007). Hydrotextural and dimensional approach for characterising wet granular media agglomerated by kneading. 11ème congrès de la Société Française du Génie des procédés, Saint-Etienne, France.

Rondet, E. (22 Novembre 2007). Densification par tassement de milieux granulaires agglomérés. 32^{ème} Journées Scientifiques du Groupe Francophone Humidité et Transferts en Milieux Poreux, Nantes, France.

Rondet, E., Ruiz, T., Delalonde, M., Desfours J.P. (2008, September 12). Does the bulk compactness of a humid granular media depend on the agglomerates' texture ? BulkEurope 2008, Prag, Czech Republic.

Résumé : L'auteur présente une étude comportementale des milieux granulaires humides. Une première phase de caractérisation de tels milieux, couplant des aspects mécaniques et texturaux, aura pour ambition d'établir les bases d'une représentation schématique de l'état hydrique et textural d'un milieu granulaire. Cette représentation sera investie dans l'analyse du processus d'agglomération et permettra, grâce à une étude couplant des aspects hydro-texturaux et morpho-granulométriques, d'analyser les modifications subies par des milieux granulaires soumis à une opération de mouillage et de malaxage. Ces modifications seront analysées aux deux échelles du mélange : à l'échelle des agglomérats, il sera montré que la phase d'agglomération peut être envisagée comme un processus de type fractal ; à l'échelle globale du milieu, une phénoménologie de texturation en trois étapes sera mise en évidence. La dernière phase de ce travail consistera en une étude plus particulière des effets de contraintes vibratoires ou axiales sur le phénomène de texturation préalablement mis en évidence sur le milieu vrac. Il s'agira d'étudier dans quelle mesure ce type de contraintes (tassement, compactage), postérieure à l'élaboration du milieu, est susceptible de modifier l'allure du phénomène de texturation et de déterminer les facteurs susceptibles d'influer sur la succession des différentes phases de ce phénomène. L'étude des cinétiques de relaxation sous contraintes vibratoires permettra également de proposer un nouveau modèle de relaxation établi selon une approche mécanique.

English title : CAPILLARY TEXTURATION OF HUMID GRANULAR MEDIA

Abstract : The author presents a behavioural study of wet granular media. A first step of characterization of such media, combining mechanical and textural aspects, will make it possible to establish the basis of a schematic representation of the hydrous and textural states of granular media. This representation will be used in the analysis of the agglomeration process and will allow, thanks to a study combining hydro-textural and morpho-granulometric aspects, to analyze the modifications undergone by granular media subjected to wetting and kneading. These modifications will be analyzed at two different scales: at the agglomerate scale, it will be shown that agglomeration can be considered as a fractal process; at the bulk scale, a three stepped texturation phenomenon will be highlighted. The last part of this work will consist in a more specific study of the effects of vibratory or axial constraints on the texturation phenomenon mentioned beforehand. The point will be to study up to what point this type of constraints (tapping, compaction), is likely to modify the aspect of the texturation phenomenon and to determine the factors likely to influence the succession of its various phases. The study of the relaxation kinetics under vibratory constraints will also make it possible to propose a new model of relaxation based on a mechanical approach.

Discipline : Energétique, Génie des Procédés

Mots-clés : drainage/imbibition, isotherme de sorption, malaxage, agglomération, fractale, phénomène de texturation, tassement, compactage, cinétique de relaxation

Laboratoire de Génie des Procédés Eau et Bioproduits, UMR CIRAD 016
CC005 - Université de Montpellier II, Place E. Bataillon - 34095 Montpellier Cx 05, France